This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

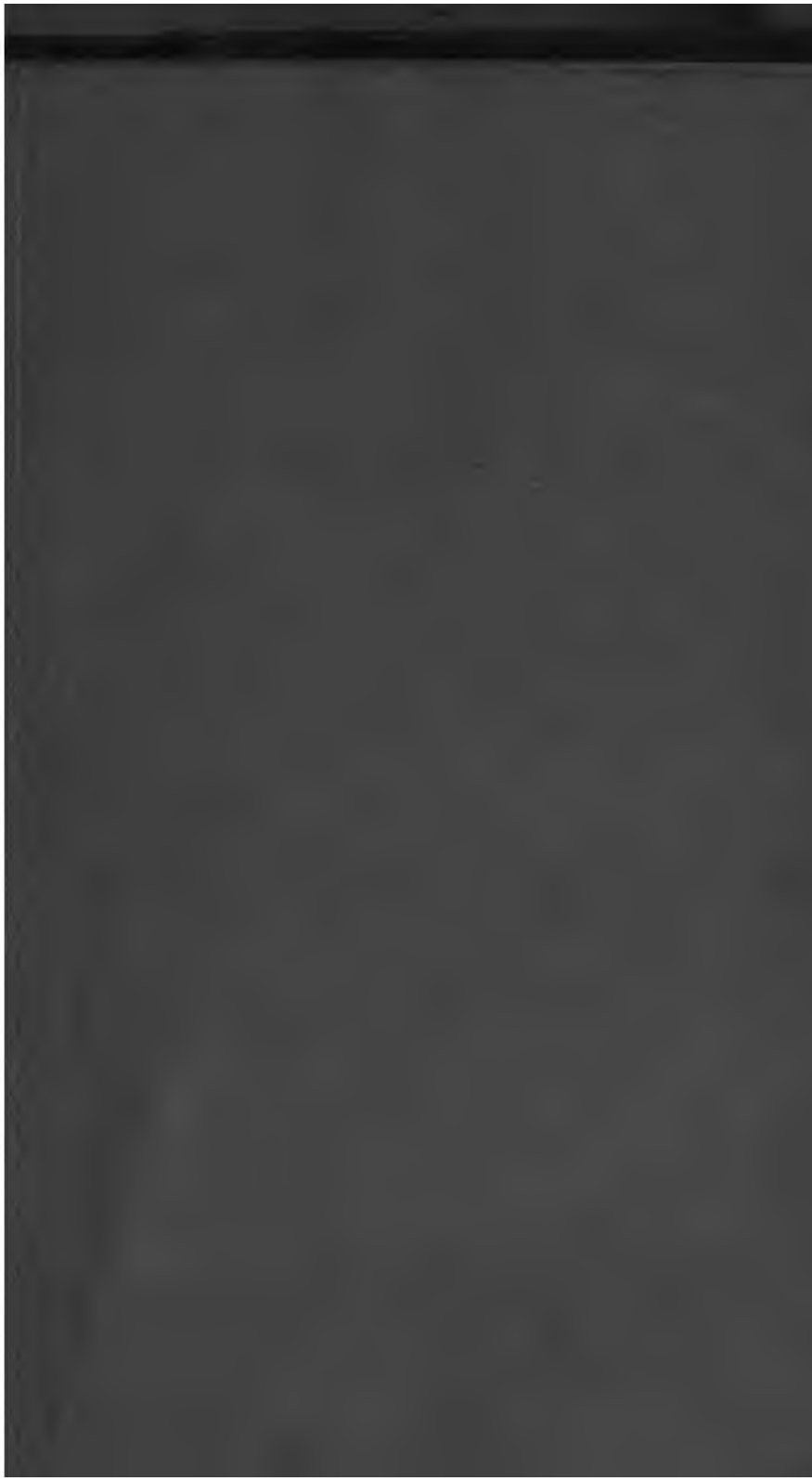
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.



CHEMIE

DER

ALICYKLISCHEN VERBINDUNGEN

CHEMIE

DER

ALICYKLISCHEN VERBINDUNGEN

VON

OSSIAN ASCHAN

A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT HELSINGFORS

MIT VIER EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1905

THE
PUBLIC
254701A

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

MEINEM

HOCHVEREHRTEN LEHRER UND FREUNDE

ADOLF VON BAEYER

ZUM 70. WIEGENFESTE (1835 $^{31}/_{X}$. 1905)

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET

254701A

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

MEINEM

HOCHVEREHRTEN LEHRER UND FREUNDE

ADOLF VON BAEYER

ZUM 70. WIEGENFESTE (1835 $^{31.}/_{X.}$ 1905)

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET

VORWORT.

Durch meine Beteiligung an der Ausarbeitung der Bände III. bis VI. der „Organischen Chemie“ von Roscoe-Schorlemmer entstand der Gedanke, eine Monographie der alicyklischen Verbindungen zu schreiben. Es ergab sich nämlich beim Abschluß des genannten Werkes, daß dieses große, in den beiden letzten Jahrzehnten eingehender durchforschte Gebiet, mit Ausnahme einiger weniger in den beiden ersten Bänden beschriebenen Körper, fast unberücksichtigt geblieben war. Die Aufgabe, diese recht fühlbare Lücke auszufüllen, war um so mehr für mich eine verlockende, da sich ja meine eigene, allerdings recht bescheidene experimentelle Tätigkeit während der letzten 15 Jahre zum großen Teil gerade in diesem Gebiete bewegt hatte.

Nach der Erledigung der Vorarbeiten zeigte es sich aber, daß der gesammelte Stoff an Inhalt und Ausdehnung viel umfangreicher war, als man es bei der ersten Planlegung erwarten konnte.

Ich war deshalb vor die Frage gestellt, die Bearbeitung entweder nur auf dasjenige zu beschränken, was der allgemeine Teil der Arbeit — allerdings jetzt in einer anderen Form —, sowie der erste Abschnitt des speziellen Teiles enthält, oder auch das gesamte zusammengetragene Material zu bearbeiten.

Für die Erledigung der Aufgabe in der zuerst angedeuteten Richtung sprach zunächst auch meine Überzeugung, daß das Material der organischen Chemie, bei der jetzigen gewaltigen Entwickelung derselben, früher oder später doch getrennt behandelt werden muß, in der Art nämlich, daß das allgemein Theoretische auf die für das eigentliche Studium der Erscheinungen bestimmten Werke, das rein Deskriptive auf die Handbücher verteilt wird.

Da jedoch bis jetzt[1]) keine vollständige und zusammenfassende Bearbeitung des wichtigen und rapid anwachsenden Gebietes der alicyklischen Verbindungen vorlag, so glaubte ich, das gesamte gesammelte Material den Fachgenossen nicht vorenthalten zu dürfen. Und so wurden die drei letzten Abschnitte des speziellen Teiles dem übrigen hinzugefügt.

Bei der Behandlung des Stoffes bin ich ebenso wie in mehreren von mir bearbeiteten Teilen der organischen Chemie von Roscoe-Schorlemmer, z. B. bei denjenigen über die Purinkörper, der Pyridingruppe usw., ans Werk gegangen. Im allgemeinen Teil wurde, soweit es sich um die Ausbildung der Darstellungsmethoden und die Feststellung der Konstitution der wichtigsten Körperklassen handelte, der historische Gang der Entwickelung tunlichst befolgt.

Die zwölf Kapitel des ersten Abschnittes sind mit Bezug darauf aneinander gefügt. In die drei folgenden Abschnitte, in denen der Einfluß der Ringbindung auf die chemische Natur und die physikalischen Eigenschaften, sowie ferner die Stereochemie der alicyklischen Verbindungen dargelegt werden, spielt dagegen das historische Moment nur nebensächlich ein. Was nun den dritten Abschnitt anbetrifft, so möchte ich schon an dieser Stelle darauf hingewiesen haben, daß die wissenschaftliche Ausbeute, wegen Mangels an Angaben über gewisse physikalische Konstanten — viele derselben sind ungenau und nicht vergleichbar — zum Teil äußerst dürftig und wenig befriedigend ist. Ich hatte bei der Ausarbeitung vieler hierher gehörenden Kapitel hauptsächlich die Absicht, durch den negativen Ausfall der Ernte die Aufmerksamkeit der Experimentatoren auf das wichtige Gebiet der physikalischen Eigenschaften zu lenken.

Der spezielle Teil beginnt mit einer systematisch geordneten Übersicht über die Darstellungsmethoden der alicyklischen Stoffe. Darauf folgen drei weitere Abschnitte, hauptsächlich beschreiben-

[1]) Die in dem „Lehrbuch der organischen Chemie“ von Meyer-Jacobson vorliegende vortreffliche Bearbeitung der „hydroaromatischen Verbindungen, einschließlich der Terpene und Campherarten“ von C. Harries war damals noch nicht erschienen. Da sie hauptsächlich die Cyklohexanderivate, sowie diejenigen bicyklischen Verbindungen behandelt, welche in dem Titel angedeutet sind, so dürfte das vorliegende, auch sonst in jeder Beziehung ausführlichere Werk neben jenem seinen Platz behaupten.

den Inhaltes, über die mono-, bi- sowie tri- und polycyklischen Verbindungen. Auch hier war es mein Bestreben, der Darstellung eine anschauliche und leicht faßliche Form zu geben; inwieweit mir dies gelungen ist, vermag ich nicht zu beurteilen, ich fürchte aber, daß in dieser Hinsicht manches unvollkommen ist. Bei der Auswahl und Besprechung der einzelnen Verbindungen habe ich die Regel befolgt, nur dasjenige aufzunehmen, was in theoretischer und praktisch technischer oder auch pharmaceutischer Hinsicht wichtig, sowie zur Charakterisierung der einzelnen Verbindungen unentbehrlich ist.

Bei dem verhältnismäßig großen Umfang des zu bewältigenden Materials — das Buch enthält über 5000 Zitate — sind Versehen kaum zu vermeiden gewesen. Ich würde aus diesem Grunde den Fachgenossen zu besonderer Dankbarkeit verpflichtet sein, wenn sie mich auf eventuelle Fehler aufmerksam machen würden.

Die Drucklegung begann im Oktober 1904 und wurde im August 1905 beendet. Während derselben wurden nach und nach neu hinzugekommene Daten in der Korrektur berücksichtigt. Für das dabei wie auch sonst bewiesene Entgegenkommen seitens der Verlagsbuchhandlung bin ich besonders dankbar.

Zum Schlusse spreche ich meinem Freunde, Herrn Ingenieur F. Stolle, welcher mir auch diesmal bei der sprachlichen Korrektur bewährte Hilfe geleistet hat, meinen besten Dank aus.

Helsingfors, im September 1905.

Der Verfasser.

ALTSVERZEICHNIS.

. Allgemeiner Teil.

Einleitung.

Begrenzung des Gebietes 1. Die alicyklischen Ver-
Derivate der Cycloparaffine oder Polymethylene 1.

**erie und Nomenklatur bei den einkernigen alicykli-
lungen** 2. Beispiele auf die Entstehung alicyklischer
Zahl der Ringatome 2. Die Stammkohlenwasserstoffe 2.
erselben 2. Homologe Reihen 3. Nichthomologie der
asserstoffe 3. Zahl der Substitutionsprodukte 3. Die
4. Bezeichnung der gesättigten und ungesättigten Ver-
Bezeichnung der Derivate des Hexahydrocymols ein-
Terpene 5.

bindungen der alicyklischen Reihe 6. Einige wich-
:he Kerne und ihre Bezeichnung 6.

Erster Abschnitt.

che Entwickelung der Chemie der icyklischen Verbindungen.

achtungen über alicyklische Verbindungen.

über Terpentinöl und ätherische Öle 8; über Erdöl 8;
über die Oxydationsprodukte des Camphers 10; über
licher Campher" 11. *Terpin und Terpinhydrat* 11. Tereben
Sobrerol 12. Unterscheidung verschiedener Terpene
12. Tildens ältere Untersuchungen über die Terpene
Stereoptene verschiedener ätherischer Öle 14. *Menthol*
asäure 14. *Quercit* 14. *Inosit* 15. Synthesen alicyklischer
lenoxydkaliums 15. *Krokonsäure, Rhodizonsäure, Leukon-
n* 16. Alicyklische Additionsprodukte des Benzols: *Benzol-
mid, Benzoltrichlorhydrin, Phenose* 17.

rbeiten über die Hydrierung der Benzolverbindungen.

ng der Benzoësäure seitens Kolbes und Herrmanns
oësäure 17. Hydrophtalsäure und Hydromellitsäuren 18.

Die Struktur der Hydrobenzolverbindungen nach Gräbe 18. Hydrierung der Benzolkohlenwasserstoffe seitens Berthelots, Baeyers und Wredens 19. „Hexahydrobenzol" und Homologen 20.

3. Die Synthese alicyklischer Verbindungen seitens Freund und Perkin jun.

Entdeckung des Trimethylens 21. Verhalten desselben 21, 22. Synthese des Acetotetramethylens und seiner Carbonsäure 22; der Tetramethylendi- und -monocarbonsäure 22. Feststellung ihrer Konstitution 23. Synthese der Trimethylendicarbonsäure („Vinylmalonsäure") 24. Ihre Konstitution 24. Synthese von Cyklobutanverbindungen 25.

4. v. Baeyers Spannungstheorie.

Theorie der Ringschließung und doppelten Bindung 26. Eckenwinkel der verschiedenen Ringkerne als Maß für die in denselben herrschende Spannung 27. Bestätigung der Spannungstheorie 28. Begrenzung derselben 29. Bildungswärme ringförmiger Kerne 29. Einfluß der Seitenketten auf die Stabilität des Cyklopropans 29. Die Spannung in ungesättigten Kernen 30.

5. Die oxydative Aufspaltung von Benzolverbindungen unter Bildung von Cyklopentanderivaten nach den Arbeiten von Zincke und Hantzsch.

Übergang des Hexaoxybenzols über die Rhodizonsäure in die Krokonsäure 30. Umlagerung des Dichlor-β-naphtochinons 31. Einwirkung von Chlor auf die alkalische Lösung des Phenols 31. Bildung von Hydrindenderivaten aus halogenisierten Oxynaphtochinonen 32. Umlagerung des Brenzkatechins, des Resorcins 33, 34.

6. Neuere Arbeiten über die Hydrierung von Benzolderivaten.

a) Über die Hydrophtalsäuren 34. Allgemeines 35. Die Arbeiten v. Baeyers über die Succinylbernsteinsäureester 35. Verwandlung derselben in Terephtalsäure und umgekehrt 36. Konstitution des Succinylbernsteinsäureesters 37. Diketo- und Ketohexamethylen 37. Überführung des letzteren in Hexahydrobenzoësäure 38. Identität des Hexamethylens und des Hexahydrobenzols 38. Synthese des Phlorglucintricarbonsäureesters 38.

1. **Hydrierungsprodukte der Terephtalsäure** 39. Die Zahl und Konstitution der Hydroterephtalsäuren 39, 40. $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure als erstes Produkt der Hydrierung mit Natriumamalgam 40. Die Addition an „konjugierten" Doppelbindungen 40. Wanderung der Doppelbindungen in den ungesättigten Hydroterephtalsäuren 41. Additionsfähigkeit derselben 42, 43. Weitere Hydrierbarkeit ungesättigter Hydroterephtalsäuren 43. Allgemeine Eigenschaften der Hydroprodukte der Terephtalsäure 44, 45.
2. **Die Hydrierungsprodukte der Phtalsäure** 45. Die Zahl und Konstitution der Hydrophtalsäuren 45, 46. Erstes Produkt der Hydrierung von Phtalsäure mit Natriumamalgam 46. Umlagerung der ungesättigten Hydrosäuren durch Alkalien 46, 47; weitere Hydrierbarkeit derselben 47; Additionsfähigkeit derselben 47, 48.

3. Hydrierungsprodukte der Isophtalsäure 48. Synthese der stereomeren Hexahydroisophtalsäuren 48. Darstellung derselben aus Isophtalsäure 49. Weiterer Identitätsbeweis für Hexamethylen und Hexahydrobenzol 49.

b) Die Hydroderivate einbasischer Säuren der Benzolreihe 49.

1. Die Hydrierung der Benzoësäure mit Natriumamalgam 49. Konstitution der Benzoleïnsäure von Herrmann 49. Bildung der Δ^2- und Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure 49, 50. Additionsfähigkeit derselben 50. Verwandlung in Hexahydrobenzoësäure 50. Dihydrobenzoësäuren 51.

2. Hydrierung von Säuren der Benzoësäurereihe vermittelst Natrium- und Amylalkohol 51. Bildung der Hexahydrobenzoësäure 51; der Hexahydrotoluylsäuren 51, 52; Hydrierung der Salicylsäure und m-Oxybenzoësäure 52; der Anthranilsäure und p-Aminobenzoësäure 53.

3. Hydrierung von Phenolen 54. Elektrolytische Reduktion des Phenols zu Ketohexamethylen 54. Bildung des Dihydroresorcins und Phloroglucins 54.

c) Di-, Tetra- und Hexahydrobenzol 54. Bildung des Chinits aus Diketohexamethylen 55. Bildung des Dihydrobenzols daraus 55. Bildung des Jodcyklohexanols, des Tetrahydrophenols 55. Bildung des Cyklohexanols und Ketohexamethylens 56. Bildung des Tetrahydrobenzols 56; des Cyklohexans 57. Abstufung der Eigenschaften beim Übergang des Benzols in Di-, Tetra- und Hexahydrobenzol 57. Bildung homologer Cyklohexane aus Succinylbernsteinsäureester 58.

d) Die Hydrierung von Naphtalin und seinen Derivaten 58. Additionsfähigkeit des Naphtalins 59. Allgemeine Ergebnisse der Untersuchungen von E. Bamberger 59. Methodik derselben 60.

1. Die Hydroderivate der Aminonaphtaline 60. „Alicyklische" und „aromatische" Hydrierung 60, 61. Bildung von ar-Tetrahydro-α-naphtylamin, von ar-ac-Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin, von ac- und ar-Tetrahydro-β-naphtylamin 61; von ac-Tetrahydro-α-naphtylamin 62. Basen mit aliphatischer und aromatischer Funktion der Amidogruppe 62, 63. I. *Charakteristik, oxydative Aufspaltung und Reaktion der alicyklischen Tetrahydronaphtylamine* 63, 64, 65; physiologisches Verhalten derselben 65. II. *Charakteristik, Reaktionen und oxydative Aufspaltung der aromatischen Tetrahydronaphtylamine* 65, 66. Siedepunktsunterschiede der beiden Klassen 67. III. *Tetrahydronaphtylendiamine* 67. Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin 67. Verhalten desselben 67, 68. Hydrierung des 1, 4- und 1, 2-Diaminonaphtalins 68, 69. Eigenschaften der Hydroderivate desselben 69. IV. Anhang: *Alicyklisches Tetrahydro-1, 5-aminonaphtol* 69. Eigenschaften desselben 70.

2. Die Tetrahydroderivate der Naphtole 70. Hydrierung des β-Naphtols: ac- und ar-Tetrahydro-β-naphtol 70, 71. Hydrierung des α-Naphtols: ar-Tetrahydro-α-naphtol 71. Bildung des ar-Tetrahydro-α-naphtochinons und -naphtohydrochinons 71, 72. Eigenschaften des ac-Tetrahydro-β-naphtols 72. Ähnlichkeit desselben mit Menthol 73. Unbeständigkeit desselben 73.

3. Dihydronaphtalin und Tetrahydronaphtalin 73. Bildung und Eigenschaften des Tetrahydronaphtalins 73; des Dihydronaphtalins 74. Dibromid, Chlorhydrin, Oxyd und Alkohole aus letzterem 74, 75. Oxydation des Dihydronaphtalins 76.

4. Die Hydrierung der Carbonsäuren des Naphtalins 76.

a) *Die Hydronaphtoësäuren* 76. Di- und Tetrahydro-*α*- und -*β*-naphtoësäure 77, 78. Umlagerung der isomeren Dihydrosäuren 79.

b) *Hydronaphtalsäuren* 79. Tetrahydronaphtalsäure 79.

e) Hydrierung von Benzolkohlenwasserstoffen vermittelst fein verteilten Metallen 80. Die Methode von Sabatier und Senderens 80. Hydrierung der Benzolkohlenwasserstoffe 80; der Terpene, Phenole und Aniline 81.

7. Bildung alicyklischer Verbindungen mittels des Diazoessigesters und des Diazomethans.

Die Reaktion von Buchner 82. Synthese von Trimethylencarbonsäuren 83. Synthese der Pseudophenylessigsäure und ihre Verwandlung in Cycloheptanderivaten 84. Die Isophenylessigsäuren oder Cycloheptatriëncarbonsäuren 84, 85. Bildung anderer Verbindungen 85.

8. Bildung von Ketocykloparaffinen und ihre Anwendung in der Synthese.

a) Bildung von Ringketonen aus zweibasischen Säuren 86. Aus den Säuren der Oxalsäurereihe 86, 87; aus den Estern der zweibasischen Säuren nach Dieckmann 88.

b) Darstellung von cyklischen Ketonen durch doppelte Kondensation 89. Bildung des Succinylbernsteinsäureesters 89; der Dihydroresorcine 89. Aus den 1,5-Diketonsäuren 90, 91. Durch Kondensation von Acetessigester mit Aldehyden nach Knövenagel 91; aus 1,7-Diketonen 92.

c) Darstellung anderer cyklischer Derivate aus den Ringketonen 92. Bildung der Alkohole, Halogenäther und Kohlenwasserstoffe 93; der Aminoderivate aus den Oximen 93; der Oxycarbonsäuren und Carbonsäuren 94. Synthese von Naphtenen 94, 95. Synthesen unter Anwendung der Grignardschen Reaktion auf die Ketone 95, 96; auf cyklische Halogenverbindungen 96, 97. Synthesen durch Einwirkung von Zink und halogenisierte Fettsäureester auf die Ketone 97, 98, 99.

9. Entwickelung der Chemie der Naphtene.

Historisches 99. Die Naphtensäuren 100. Die Arbeiten von Beilstein und Kurbatow 101; von Markownikow und Oglobin 102; von M. Konowalow 103; von Kishner 104; von Aschan 105. Synthese des Hexamethylens seitens v. Baeyers 106. Aufklärung der Konstitution der Wredenschen „Hexahydrobenzole“ 106, 107. Die oxydative Aufspaltung der Naphtene 107, 108. Die Naphtentypen 108, 109.

10. Neuere Untersuchungen über die Terpene und Campher.

Historisches 109. Die Arbeiten von O. Wallach 110; von Brühl 110; von Semmler: Ortho- und Pseudoterpene 111; von Bredt 111; von G. Wagner 112. Aufzählung der Terpene 112.

Nomenklatur bei den Terpenen 112, 113.

I. Monocyklische Terpene.

1. **Die Limonene und das Dipenten** 114. Die erste Wallachsche Formel 114. Terpin und Terpineol 115. Konstitution des letzteren 116, 117. Weitere Arbeiten von Wallach sowie von v. Baeyer 117,

ipentenformel 118. Sobrerol und Pinol 119. Oxydation 120, 121. Beweis für das Vorkommen eines Propenyl-nten seitens Tiemanns und Semmlers 121, 122. aktivem Limonen seitens Tschugaeffs 123. Totale Terpins, Terpineols und Dipentens von Perkin jun.

nd Carvestren 125. Entdeckung und Eigenschaften ns (Atterberg) 125. Bildung des Carvestrens 126. Erkenntnis des Sylvestrens und Carvestrens als ate (v. Baeyer und Villiger) 127. Konstitution des-8. Konstitution des Carons 128. Pseudoform des Syl-

129. Bildung und Eigenschaften 129. Konstitutions-v. Baeyer) 130, 131.

l. Vorkommen, Bildung und Eigenschaften 132. Wahr-onstitution 133. Pseudoterpinen 134. Konstitutionsformel von Harries 134, 135.

136. Vorkommen und Eigenschaften 136. Beziehungen ens zu der Carvonreihe 136, 137. Semmlers Arbeiten ionsbeweis für das Normal- und Pseudophellandren 138, ophellandren 139. Die Arbeiten von Wallach und), 141. Konstitution der optisch isomeren α-Phellandrene rophellandrene 141. Das β-Phellandren 142.

Bildung aus Thujonoxim bzw. Thujonamin 142; aus Iso-Oxydativer Abbau des Isothujons (Semmler) 143. Kon-Isothujons und Isothujens 144. Weiteres über die Oxy-isothujons (Wallach) 145. Thujamenthol und Thuja-

sopropyl-4-dihydrocymol 146. Bildung aus dem steinsäureester (v. Baeyer) 146. Mutmaßliche Konstitu-

e Terpene.

47.

ersuchungen 147. Die Tere- und Bornecamphene 146, 147. sche Eigenschaften 148. Ältere Camphenformeln 149.

ntersuchungen 149. Die Untersuchungen von Wagner und r über die Halogenverbindungen der Formel $C_{10}H_{17}Cl$ 150. ion der Halogenwasserstoffadditionsprodukte des Pinens drochlorid u. drgl.) 150. Ansichten über die Konstitution rneols 151. Die Wagnersche Camphenformel 153, 154. glykol, Camphenylsäure, Camphenilon 153. Konstitution rneols nach Wagner 154. Carboxyapocamphersäure, camphersäure, Apocamphersäure (Camphopyrsäure) 155. der Apocamphersäure 156. Die Verbindungen der Cam-gruppe (Bredt und Jagelki) 156. Camphenilanaldehyd, nilansäure, Camphenilon 157. Camphoceanverbindungen eitung der Konstitution für die Verbindungen der Campher-ppe aus der Wagnerschen Camphenformel 158.

59. Bildung und Konstitution des Bornylens 159.

Cyklen 160.

60. Fenchon und Derivate 160. Thujon 161. Ältere nel (Wallach) 161. Oxydation des Fenchens 162. Stereo-

mere Fenchylalkohole, Fenchene, Oxyfenchensäuren und Fenchocamphorone 163. Bildung von Apocamphersäure aus D-l-Fenchen 163. Konstitution desselben 164. α- und β-Fenchocarbonsäure sowie Carbofenchonon 164, 165.

4. Pinen 165.

a) *Einleitung* 165. Vorkommen verschiedener optisch isomerer Modifikationen: Terebenthen, Australen, inaktives Pinen 165. Umlagerung in isomere Terpene 166.

b) *Wallachs Pinenformel* 166. Additionsfähigkeit des Pinens 167. Verwandlung des Pinens in Dipenten über das Terpin 167. Pinol, Sobrerol (Pinolhydrat) 168. Oxydation des Pinolhydrates 169.

c) *Wagners ältere Arbeiten; die heutige Pinenformel* 170. Konstitution des Pinols und Pinolglykols 170, 171; des Sobrerols 171, 172. Oxydation des Pinolglykols 172. Übergang des Pinens in Dipenten und des Pinennitrosochlorids in Hydrochlorcarvoxim 173.

d) *Wagners spätere Arbeiten* 173. Pinenglykol und sein Abbau 173, 174. Saure Oxydationsprodukte des Pinens: Pinon- und Pinononsäure 175. Einwirkung von unterchloriger Säure auf Pinen 175. 176.

e) *Tiemanns und Semmlers Arbeiten* 176. Die Pinonsäure 177. Oxydative Aufspaltung der Pinonsäure 177. Die Pinenformel von Tiemann und Semmler 178. Bildung der Pinonsäure 178.

f) *Die Untersuchungen v. Baeyers* 179. Nitrosopinen und Pinennitrosochlorid 179. Konstitution der Pinonsäure 180. Aufspaltung derselben zu Homoterpenylsäuremethylketon 181. Die Pinsäure, α-Oxypinsäure, Norpinsäure 181. Konstitution derselben 182. Pinoylameisensäure und Homoterpenoylameisensäure 182. Beweise für die Wagnersche Pinenformel 183. Die Oxydationsprodukte des Pinens 184, 185. Hydrolytische Aufspaltung des Piceanringes 186.

5. Thujen 186. Bildung 187. Konstitution des Thujons (Semmler) 187. Beweise dafür 188. Die Thujaketonsäuren und Tanacetogendicarbonsäuren 188, 189. Carvotanaceton 189. Konstitution derselben 190. Diskussion über die Thujonformel 190, 191. α- und β-Thujen 191.

6. Sabinen 192. Sabinol und Sabinolglycerin 192. Konstitution des Sabinols 193. Sabinen und Abbau desselben (Semmler) 193. Wahrscheinliche Konstitution 194. Sabinenalkohol 194.

11. Die neueren Arbeiten über die Konstitution des Camphers.

1. Einleitung 194. Die Zusammensetzung des Camphers, der Camphersäure und des Borneols 195. Zwei Perioden in der Campherforschung 195. Ältere Ansichten über die Beziehungen des Camphers zu p-Cymol und Carvacrol, bzw. zum Camphen und Pinen 195. Die Konstitution der Camphoronsäure und ihre Bedeutung für die des Camphers 196.

2. Für die Konstitutionsbestimmung des Camphers verwertbare Forschungsresultate 196.

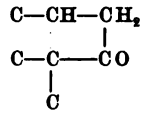
I. *Der Campher ist ein Keton:* Das Oxim, Bromphenylhydrazon des Camphers: das Bornylamin 197.

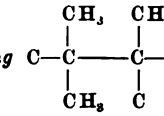
II. *Der Campher enthält die Gruppe* $-CH_2.CO-$ 197. Zwei Derivatreihen der Camphersäure 197. Die Bildung der Camphersäure 198.

Isonitroso-, Oxymethylen- und Benzylidencampher 199. Die Substitution der Halogencampher und Reduktion der Halogennitrocampher 199. Campherchinon, Oxycampher und Campherglykol 200.

III. *Der Campher und die Camphersäure sind gesättigte Verbindungen* 200. Die Untersuchungen von Kanonnikow und Brühl 200.

IV. *Der Campher enthält ein bicyklisches, die Camphersäure ein monocyklisches Ringsystem* 200.

V. *Der Campher enthält die Gruppierung*  200. Die Bildung des Campholids und der Homocamphersäure 201. Die Rückverwandlung dieser Säure in Camphersäure 201. Dehydrohomocamphersäure 201. Diazocampher und Camphenon 202.

VI. *Der Campher enthält die Gruppierung*  202. Die Camphoronsäure, ein normales Oxydationsprodukt des Camphers 202. Konstitution und totale Synthese der Camphoronsäure 203.

VII. *Die Camphersäure enthält die Atomanordnung der α-Methyl-β-dimethylglutarsäure* 204. Die Bildung der Balbianoschen Säure und ihre Konstitution 204.

VIII. *Der Campher und die Camphersäure enthalten, bei Unsymmetrie des Moleküls, zwei asymmetrische Systeme im Sinne van 't Hoff-Le Bel* 205. Aschans Arbeiten 205.

IX. *Im Molekül der Camphersäure sind die Bedingungen, auf denen ihre optische Aktivität beruht, mit dem Kohlenstoff des ringförmigen Kernes verknüpft* 205.

X. *Die Asymmetrie im Camphermolekül wird durch die Carbonylgruppe bedingt. Wird diese in Methylen verwandelt, so verschwindet die Asymmetrie* 205. Die Inaktivität des Camphens 206.

XI. *Die Camphersäure ist eine ringsubstituierte Glutarsäure* 206. Die Bildung der Camphansäure 206.

XII. *Die Camphersäure enthält den 1, 1, 2-trimethylierten Pentamethylenring* 206. Stohmanns Arbeiten über die Verbrennungswärme einiger Polymethylendicarbonsäuren und der Camphersäure 207. Die Arbeiten Lapworths über die Camphononsäure 207. Konstitution der Camphononsäure 208.

3. Einige wichtigere neuere Campherformeln 209. 1. *Die Formel von Bredt* 209. Totale Synthese der r-Camphersäure von Komppa 209. Die Bildung der Camphoronsäure durch Oxydation des Camphers 210. 2. *Die Formel von Tiemann* 211. Konstitution der α-Campholensäure 212. 3. und 4. *Die Formeln von Perkin jun. bzw. Perkin und Bouveault* 213. Die Bildung der Isolauronolsäure 213. Konstitution derselben 214. Blancs Arbeiten über Isolauronolsäure 215, 216. Die Konstitution der α-Campholytsäure nach Tiemann, Kerschbaum und Tigges 217. Bildung des Campherphorons und die Synthese desselben 218.

4. Die abnormen Abbaureaktionen des Camphers 219. Umwandlung der α-Campholytsäure in die β-Campholytsäure (Isolauronolsäure)

219. Umlagerung der α-Campholensäure in die β-Campholensäure 219. Konstitution der Isocamphoronsäure 219. Dihydrocampholenlakton 220. Konstitution desselben, sowie die der α- und β-Campholensäure 220, 221. Campholen 221. Konstitution desselben 222. Die Campher-nitrilsäuren 222. Aufspaltung derselben zu 2, 6-Dimethylhepten-5-nitril-1 223. Übergang der Camphersäure in Hexa- und Tetrahydro-m-xylol 224. Verwandlung der Campholsäure bzw. des Campholens in Hexahydropseudocumol 224. Allgemeines über die abnormen Abbaureaktionen des Camphers und der Camphersäure 224, 225. Pinakolinumlagerungen in der Campherreihe 226. Mechanismus der Reaktion bei der Aufspaltung der Camphernitrilsäuren zu 2, 6-Dimethylhepten-5-nitril-1 (Bredt) 227. Verwandlung des Camphers in Carvenon und Cymol 227. Übergang des Camphersäureanhydrids in Derivate der 1, 2, 4-Xylylsäure 228.

12. Überführung olefinischer Campherarten in alicyklische Verbindungen (Terpene und cyklische Ketone).

Olefinische Campherarten 228. Die Anordnung ihrer Kohlenstoffkette 229. Beispiele 229. Kondensationsfähigkeit der olefinischen Campherarten und die dabei stattfindende Ringschließung 229.

a) Synthesen von Hydrocymolderivaten 230. Synthese des *Terpins*, des *Terpineols* und *Dipentens* aus Linalaol und Geraniol 230. Synthese des *Cymols* von Citral 231. Verwandlung des Citronellals in *Isopulegol* 231; in *Methylisopropenylcykloherenol* und *Cymol* 232. Synthese des *Menthons* aus Rhodinal 232.

b) Synthesen von Tetrahydrobenzolderivaten 232. Synthese der *Cyklocitrale* aus Citral 233. Synthese der *Cyklocitrylidencyanessigsäuren* aus Citrylidencyanessigsäure 234. Kondensation von Pseudojonon zu α- und β-*Jonon* 234. Verwandlung der Geraniumsäure in α- und β-*Cyklogeraniumsäure* 235. Aufbau dicyklischer Körper aus monocyklischen 235.

Zweiter Abschnitt.

Einfluß der Ringbindung auf die chemische Natur der alicyklischen Verbindungen.

1. Einfluß der Natur des Ringkernes auf die Stabilität der alicyklischen Kerne.

Aufspaltung alicyklischer Verbindungen in aliphatische.

Der Mangel an vergleichbarem zahlenmäßigen Material zur Beurteilung der relativen Beständigkeit der verschiedenen Ringsysteme 236.

a) Umlagerung alicyklischer Kerne ineinander 236. Umlagerung der Naphtene bei höherer Temperatur 236. Konstitution des „Hexahydrobenzols" von Wreden nach Kishner 237. Umlagerung des Cyklohexans in Methylcyklopentan (Zelinsky) 237. Umwandlung des Methylcyklohexans in Dimethylcyklopentan 238; des Dimethyl-1, 3-cyklohexans 238. Überführung des Syberyljodids in „Hexahydrotoluol" (Methylcyklohexan und Dimethylcyklopentan) 239. Übergang von Oxybenzolverbindungen in Cyklopentanon-

derivate (Zincke, Hantzsch) 239. Umwandlung des Cyklopentanringes in den Cyklohexanring 240; des Cyklobutanringes in den Cyklopentanring 240; des Cyklohexanringes in den Cykloheptanring 240.

b) Aufspaltung alicyklischer Verbindungen in aliphatische und alicyklische.

1. **Aufspaltung des Tri- und Tetramethylenringes** 241. Aufspaltung des Trimethylens zu Trimethylenbromid 241. Aufspaltung des Trimethylenmethyljodids, sowie des Dimethyltrimethylens 241; des Trimethyltrimethylens 242. Aufspaltung des Trimethylenringes in bicyklischen Gebilden 242. Einwirkung der Wärme auf Trimethylen und Dimethyl-1, 1-trimethylen 242. Beständigkeit der Trimethylencarbonsäuren gegen aufspaltende Agenzien 242, 243. Einfluß der Natur und der relativen Stellung verschiedener Substituenten auf die Beständigkeit des Trimethylenringes (Kötz und Stalmann) 243.

   Aufspaltung des Tetramethylenringes im Bromcyklobutan, in den Truxillsäuren, im Pinen 244.

2. **Aufspaltung von Penta-, Hexa- und Heptamethylenverbindungen zu aliphatischen und heterocyklischen Körpern** 245. Verwandlung des Campheroxims in α-Campholensäurenitril, des Camphenilonoxims in Camphoceensäurenitril 245. Aufspaltung monocyklischer Ketonoxime in ungesättigte Nitrile der Fettreihe 246. Unabhängigkeit der Reaktion von der Gliederzahl der Kernatome 246. Mechanismus der Reaktion (Wallach) 247. Isoxime als Zwischenglieder bei der Aufspaltung 247. Nebenprodukte 247, 248. Weitere Beispiele 248, 249. Reduktion der Isoxime 249, 250. Aufspaltung des Phenols durch galvanische Einwirkung 250.

c) Relative Bildungsleichtigkeit verschiedener Ringsysteme 251. Bildungsbedingungen cyklischer Ketone 251. Bildung von Ketoderivaten der Cyklobutanreihe 251. Ringschließung bei den Estern der Oxalsäurereihe (Dieckmann) 252. Cyklische Ketonsynthese bei den freien Säuren der Oxalsäurereihe 253. Aufspaltung cyklischer Ketonsäureester durch Alkali und Ammoniak 253. Größere Acidität der cyklischen β-Ketonsäureester im Vergleich mit denen der aliphatischen Reihe 254.

2. Einfluß der Ringbindung auf den allgemeinen chemischen Charakter der alicyklischen Verbindungen.

Der allgemeine chemische Charakter der Hydrophtalsäuren (v. Baeyer) und der Hydronaphtalinderivate (Bamberger) 254, 255. Kraffts Ansichten über die gleiche Konfiguration aliphatischer und alicyklischer Gebilde 255, 256. Die graduelle und meistens nur qualitative Ähnlichkeit zwischen den aliphatischen und alicyklischen Verbindungen 256. Ansichten Petrenko-Kritschenkos 256. Verschiedenheiten in der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Addition von Allylbromid an aliphatische und alicyklische Amine 257. Additionsfähigkeit der aliphatischen und alicyklischen Ketone 257. Hydrazon- und Oximbildung bei denselben 258. Kondensationsfähigkeit derselben mit Benzaldehyd (Vorländer) 258, 259. Relative Angreifbarkeit alicyklischer Verbindungen für substituierende Agenzien 259, 260. Cyklohexan steht dem Benzol näher als dem Hexan (Zelinsky) 260. Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure, Chlor, Brom, rauchender Schwefelsäure auf alicyklische Kohlenwasserstoffe 260, 261. Additionsfähigkeit ungesättigter,

aliphatischer Verbindungen 261. Abspaltung von Wasser, Ammoniak, Halogenwasserstoff aus alicyklischen Körpern 261. Schlußsatz 261.

Dritter Abschnitt.

Einfluß der Ringbindung auf einige physikalische Eigenschaften der alicyklischen Verbindungen.

Allgemeines 262. Der Mangel an vergleichbarem Material 262.

1. **Siedepunkt** 263. Einfluß der Homologie bei Kohlenwasserstoffen, Brom- und Aminoverbindungen 263; bei Alkoholen und Ketonen 264. Einfluß hinzutretender Methylgruppen 264, 265. Einfluß der Homologie bei der Verlängerung einer Seitenkette 265. Einfluß der Ringbindung und die darauf beruhende Dehydrierung des Kernes 265, 266; bei Trimethylen- und Tetramethylenverbindungen 266, 267. Einfluß der Äthylenbindung auf den Siedepunkt 267. Einfluß zweier Doppelbindungen 267, 268. Einfluß dreier Doppelbindungen 268. Einfluß des Hydroxyles 269; der Aminogruppe und der Ketogruppe 269, 270.
2. **Spezifisches Gewicht** 270. Allgemeines 270. Einfluß der Ringerweiterung auf das spezifische Gewicht 270, 271. Einfluß hinzutretender Methylgruppen 271. Einfluß der relativen Stellung der Methylgruppen 271, 272. Einfluß einer Verlängerung von Seitenketten 272. Vergleich in letzterer Beziehung mit den Paraffinen und den Benzolkohlenwasserstoffen 272, 273. Einfluß der Doppelbindung 273, 274; zweier Doppelbindungen 274; dreier Doppelbindungen 274. Einfluß successiv eintretender Äthylenbindungen in einem und demselben Kern 275. Vergleich der Dichten bei den gesättigten Cycloparaffinen und den entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffen 275.
3. **Schmelzpunkt** 276. Einfluß der Ringbindung 276, 277. Einfluß der Anzahl der Ringatome 277, 278. Regelmäßigkeiten im Schmelzpunkt bei fumaroïden und malenoïden Dicarbonsäuren der alicyklischen Reihe 278. Einfluß der Stellung der Carboxyle 278. Einfluß hinzutretender Methylgruppen 279.
4. **Molekulares Brechungsvermögen und molekulare Dispersion** 279. Allgemeines über das Brechungsvermögen 280. Einfluß der Ringbindung auf das Brechungsvermögen (Brühl) 280, 281. Ausnahmestellung der Trimethylenverbindungen 281, 282. Tetramethylenverbindungen 282, 283. Gleichheit der Zunahme bei den molekularen Refraktions- und Dispersionskonstanten in der aliphatischen und alicyklischen Reihe 283. Optische Wirkung der doppelten Bindungen in den Hydrobenzolen 283.

   Allgemeines über die molekulare Dispersion (Brühl) 284. Einfluß der Ringbindung auf dieselbe 285. Die Äthylenbindung in den alicyklischen Verbindungen 286. Abweichungen bei den Trimethylenverbindungen 286.
5. **Drehung der Polarisationsebene** 286. Allgemeines 287. Gleichheit der physikalischen Eigenschaften bei Spiegelbildisomeren 287, 288. Einwirkung der Anhydridbildung auf die Drehungskonstante 289. Erhöhung der Drehungskonstante durch die Ringbindung (Haller und Desfontaines) 289; durch die doppelte Bindung 290 (Walden u. a. 290, 291, 292). Einfluß der Enolisierung der Ketone 292, 293. Einfluß

der Ringhomologie auf die Drehung 293, 294. Einfluß eintretender Alkylgruppen in die Amidogruppe des Bornylamins (Forster) 294, 295. Einfluß der alicyklischen cis-trans-Isomerie auf das Drehungsvermögen 295, 296. Einfluß der aliphatischen cis-trans-Isomerie 296.

6. **Magnetische Rotation** 296. Allgemeines (Perkin sen.) 296, 297. Einfluß der Äthylenbindung auf die magnetische Rotation 297, 298. Einfluß der Ringbindung 298. Einfluß der doppelten Ringbindung 299. Einfluß der Erweiterung des Ringes 299.

7. **Dissoziationskonstanten alicyklischer Säuren** 300. Allgemeines (Ostwald) 300. Zusammenstellung über die Dissoziationskonstanten alicyklischer Säuren 300, 301, 302. Einfluß eintretender Methylgruppen auf die Konstante 302. Einfluß der Ringhomologie 302, 303. Einfluß der alicyklischen cis-trans-Isomerie 303, 304. Der Eintritt mehrerer Carboxyle 304. Einfluß der Ringbindung 304, 305. Einfluß der Ringbindung bei einigen Aminen auf die Dissoziationsfähigkeit 305. Eintritt von einer bzw. mehreren Doppelbindungen 305, 306. Einfluß der Ringbindung auf die Acidität bicyklischer Ketone (Dihydroresorcin und Homologen) nach v. Schilling und Vorländer 306.

8. **Verbrennungswärme** 306. Allgemeines 306, 307. Einfluß der Homologie 307; der Stellung der Seitenketten 307, 308. Einfluß der Stellungsisomerie 308. Einfluß der Ringhomologie (Zubow) 308, 309. Thermochemischer Einfluß der Ringbindung (Kleber und Stohmann) 309, 310. Mittlerer Zuwachs des Wärmewertes sowie des Energieverlustes bei dem Anfangssystem durch Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff 310, 311. Der Einfluß einer bzw. mehrerer Äthylenbindungen 311. Der Energiezuwachs bei dem Übergang von Benzol in Hexamethylen (Stohmann, Kleber und Langbein) 311, 312. Verbrennungswärme bei den isomeren Di- und Tetrahydroterephtalsäuren (Brühl) 312, 313.

9. **Farbe** 313. Zugehörigkeit der chinoïden Farbstoffe zur alicyklischen Reihe 313, 314. Die Doppelbindungen als Urheber der Farbe (H. Kauffmann) 314, 315. Die Auxochrome 315. Einfluß der Ringbindung auf das Hervortreten und Vertiefen der Farbe 315, 316. Farbstoffnatur des Diketohydrindens und Bisdiketohydrindens 316. Die gefärbten Einwirkungsprodukte von Malonester auf die Dihalogenindone und die Dihalogennaphtochinone 317. Prototypen der Chromophore 318, 319, 320. Beispiele 320. Besprechung der Prototypen 321. Die Fulvene 322. Weitere gefärbte Kohlenwasserstoffe 323. Weitere gefärbte Verbindungen 324, 325. Die Zunahme der chemischen und physikalischen Aktivität durch die Ringbindung (Vorländer) 325, 326.

Vierter Abschnitt.

Zur Stereochemie der alicyklischen Verbindungen.

1. **Die Konfiguration der Kohlenstoffringe** 327. Die plane Anordnung der Ringatome bei den Tri-, Tetra- und Pentamethylenverbindungen 327; bei den Hexamethylenverbindungen 327, 328. Die Anschauungen Sachses über die Konstitution des Hexamethylens 328, 329. Unzulänglichkeit derselben 329, 330. Verschiedene Phasen der intramolekularen Bewegung 331. Herrmanns Ansichten über die Konfiguration des Hexamethylens 331, 332. Unzulänglichkeit derselben 332. Die plane Anordnung der Ringatome ist die einzige dis-

kutierbare 332. Die Stellung der Ebene der Doppelbindungen gegen die Ringebene 332.

2. Die stereomeren Formen.

a) **Allgemeines** 333. Die Stereoisomerie bei den alicyklischen Verbindungen 333. Historisches 333, 334. Stereoisomerie bei den Terephtalsäuren (v. Baeyer) 334, 335. Weitere Beispiele auf geometrische Isomerie 336. Extracyklische cis-trans-Isomerie der Benzoylester des Oxymethylencamphers 337.

Zusammenfallen der optischen und geometrischen Isomerie bei den alicyklischen Verbindungen 337; die aktiven Camphersäuren 337; die aktiven trans-Hexahydrophtalsäuren 338. Allgemeines über molekulare Asymmetrie 339. Unzulänglichkeit der van 't Hoff-Le Belschen Theorie 340. Präzisierung derselben 340, 341. Die asymmetrische Anordnung der aktiven Moleküle (Pasteur) 342. Moleküle, welche mehrere Ebenen der zusammengesetzten Symmetrie enthalten (Ladenburg, Groth) 342. Beispiele (Hartvall) 343, 344, 345. Präzisierungen des Pasteurschen Satzes 345, 346.

b) **Übersicht der stereomeren Formen** 346.

Graphische Darstellung alicyklischer Stereomeren (Aschan) 346, 347. Beispiele 348, 349. Fälle mit mehrfacher Symmetrie des Moleküles 349.

Beispiele 350. a) *Gesättigte Verbindungen* 350. Dimethyl-2,5-cyklopentancarbonsäuren-1 351. Menthon 351. Verbindungen mit zwei ungleichen Substituenten 351, 352; mit drei ungleichen Substituenten 352, 353; Methylcyklopentanon 353; Tartrophtalsäure 353, 354. Isolauronsäure 354. Dihydroshikimisäure 354. Campholsäure 355. Camphersäure 355. Chinasäure 355. Pulegon 356. — b) *Monocyklische ungesättigte Gebilde* 356. Δ^1- und Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure 356. Laurolen 357. Isolaurolen 357. Die Limonene (Dipenten), Sylvestren (Carvestren) 357. Terpineol 357. Carvol und Carvenon 358. Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure 358. $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure 358. $\Delta^{3,5}$-, $\Delta^{2,5}$- und $\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure 358, 359. Shikimisäure 359. — c) *Stereomere Formen bei bi- und polycyklischen Gebilden* 359. Allgemeines 359, 360. Konfiguration bicyklischer Systeme 360. Anwendung der Anhydridbildung bei zweibasischen Säuren zur Orientierung dieser Systeme 360, 361. Zweikernige Systeme mit nur einem gemeinsamen Kohlenstoffatom 361. Graphische Darstellung derselben 361, 362, 363. Zweikernige Systeme mit zwei gemeinsamen Kohlenstoffatomen 363. Allgemeines über die Konfiguration derselben 364. Graphische Darstellung 365. Caron 365. Weitere Beispiele 365, 366. Zweikernige Systeme mit drei gemeinsamen Kohlenstoffatomen 366. Graphische Darstellung 367. Beispiele: Nopinon 367; Pinen 367. Systeme mit vier gemeinsamen Kohlenstoffatomen 367.

3. Die Anhydrid- und Laktonbildung bei alicyklischen Säuren.

a) **Anhydridbildung bei Säuren vom Bernsteinsäuretypus 368.** — 1. Trimethylenderivate: Trimethylen-1,2-dicarbonsäure und -1,2,3-tricarbonsäure 369; Phenyl-1-trimethylendicarbonsäure-2,3 370. — 2. Tetramethylenderivate: Tetramethylendicarbonsäure-1,2 370. — 3. Pentamethylenderivate: Pentamethylendicarbonsäure-1,2 370; Pentamethylentricarbonsäure-1,2,4 370. — 4. Hexamethylenderivate: Hexahydrophtalsäure 371; Δ^4-Tetrahydro- und $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure 372.

b) **Säuren des Glutarsäuretypus** 372. 1. Tetramethylenderivate: Tetramethylendicarbonsäure-1, 3 372, 373; Norpinsäure 373. — 2. Pentamethylenderivate: Pentamethylendicarbonsäure 373; Apocamphersäure 374; Camphersäure 374. — 3. Hexamethylenderivate: Hexamethylendicarbonsäure-1, 3 375.

c) **Allgemeine Schlußfolgerungen** über die Säuren des Bernsteinsäuretypus 376; über die Säuren des Glutarsäuretypus 377.

d) **Laktonbildung** 378. Beispiele: Camphansäure 378; Lakton aus Tetrabrom-1, 2, 4, 5-hexahydroterephtalsäure 379; aus dem Dibromid der Δ^3-Dihydro-β-naphtoësäure 379; aus dem Dibromid der Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure 379; Chinid 379; Lakton aus Hexahydroxy-1-toluylsäure-4 380.

4. Die Umlagerung stereomerer Formen ineinander 380. Allgemeines 380. Beispiele: Pinen, l-Menthon, l-Terpineol, die Borneole, Bromcampher 381; Pulegon 382. Umlagerung durch Erhitzen mit starker Salzsäure 382. Beispiele 382, 383. Umlagerung durch Substitution vermittelst Halogenen und Resubstitution der Halogenatome 383. Umlagerung unter Anhydridbildung 383. Relative Menge der Komponenten in dem Umlagerungsprodukt 383; Umkehrbarkeit der Reaktion 383, 384; Beispiel: die vier Camphersäuren 386, die Pentamethylendicarbonsäuren-1, 3 387. Schlußsätze 386.

II. Spezieller Teil.

Erster Abschnitt.

Bildungs- und Darstellungsmethoden der alicyklischen Verbindungen, systematisch zusammengestellt.

1. Bildung der Kohlenwasserstoffe.

a) **Gesättigte Verbindungen** 389. **1. Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe aus Verbindungen mit offener Kette** 389: Aus Alkylenbromiden mit Natrium 389; mit Zinkstaub und Alkohol 390. **2. Aus anderen carbocyklischen Verbindungen** 390. a) Durch Einwirkung von konzentrierter Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei höherer Temperatur 390. b) Bildung von Kohlenwasserstoffen der Cyklohexanreihe nach der Nickelkontaktmethode von Sabatier und Senderens 391. c) Überführung cyklischer Ketone in gesättigte Kohlenwasserstoffe (Methode von J. Wislicenus) 391. d) Überführung cyklischer Alkohole und Halogenverbindungen in Kohlenwasserstoffen 391. e) Bildung derselben durch Oxydation cyklischer primärer Hydrazine (Kishner) 392. f) Isolierung der **Naphtene** aus ihren natürlichen Vorkommnissen 382. Unterscheidung von Cyklopentanen von Cyklohexanen vermittelst konzentrierter Salpetersäure 393. Allgemeine Eigenschaften der cyklischen Grenzkohlenwasserstoffe 393.

b) **Ungesättigte Kohlenwasserstoffe** 394. a) Bildung durch Wasserabspaltung aus Alkoholen 394. Ältere Methoden 394. Die Xanthogenatmethode von Tschugaeff 395. Die Oxalsäuremethode von Zelinsky 395. b) Durch Halogenwasserstoffabspaltung aus Halogenverbindungen 395. c) Beim Erhitzen der Halogenverbindungen $C_nH_{2n-1}X$ mit Essigsäure und essigsauren Alkalien 396. d) Durch trockenes Erhitzen der Hydrochloride von primären alicyklischen Aminen (Wallach) 396. Bildung von Cyklohexadiënen aus den Phosphaten primärer alicyklischer Diamine (Methode von Harries) 397. e) Durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus ungesättigten Säuren 397.

2. Bildung von Halogenverbindungen. a) Direkte Substitution vermittelst Halogenen 397. Trockene Chlorierung 397, 398. Feuchte Chlorierung (Methode von Rudewitsch) 398. Bromierung 398. Darstellung der Jodide 398. b) Durch Addition von Halogenwasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe 399. c) Durch Addition von Halogen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe 399. Methodisches 399. d) Aus den Alkoholen durch Ersatz des Hydroxyls 399. e) Einwirkung von Phosphorhaloiden auf die Alkohole 400. Eigenschaften und Verhalten der Halogenverbindungen 400. Die Wichtigkeit der gem.-Dihaloidverbindungen 400, 401.

3. Bildung von Nitroverbindungen. a) Durch direkte Nitrierung (Methode von M. Konowalow) 401. Methodisches 401. Trennung sekundärer Nitroverbindungen von den tertiären 402. b) Aus den Oximen mit Kaliumhypobromit (Methode von Forster) 402.

4. Bildung der Aminoverbindungen. a) Durch Reduktion der Nitroverbindungen 402. Die Reduktionsmittel 402, 403. Gleichzeitige Bildung von Ketonen 403. b) Aus gesättigten Carbonsäureamiden nach der Reaktion von Hofmann 403. c) Durch Erhitzen von Ketonen mit Ammoniumformiat 403. Methodisches 404. d) Durch Reduktion cyklischer Ketoxime 404. e) Durch Hydrierung von Nitrilen 404. f) Durch katalytische Hydrierung nach der Methode von Sabatier und Senderens 404. g) Bildung primärer Diamine aus Dioximen der Ketone 405. h) Durch Reduktion der Oxaminooxime 405. i) Bildung von Aminoalkoholen aus cyklischen Diaminen 406.

5. Bildung primärer Hydrazine. Durch Einwirkung von Silberoxyd auf dibromierte primäre Amine 406.

6. Bildung alicyklischer Sulfonsäuren. Durch Einwirkung von Alkalibisulfit und schweflige Säure auf $\alpha\beta$-ungesättigte Ketone 406.

7. Darstellungsreaktionen der alicyklischen Alkohole. a) Aus Halogenverbindungen mit Silberhydroxyd 407, 408; mit Silberacetat und Eisessig 408; mit Kaliumacetat und Eisessig 408; mit Wasser 408. b) Durch Reduktion von Ketonen 408. Methodisches 408, 409. c) Durch Hydrierung von einwertigen Phenolen nach dem katalytischen Verfahren von Sabatier und Senderens 409. d) Durch Reduktion von Carbonsäureestern

mit Natrium und Alkohol (Methode von Bouveault und Blanc) 409. e) Aus den primären Aminen mit salpetriger Säure 409. f) Durch Anlagerung von Wasser an ungesättigte Kohlenwasserstoffe 410. g) Durch Anlagerung von unterchloriger Säure an dieselben 410. h) Bildung zweiwertiger Alkohole durch Oxydation ungesättigter Verbindungen mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung 410. i) Bildung zweiwertiger Alkohole unter Ringschließung und Pinakonbildung 411.

8. Bildung der Aldehyde und Ketone. Bildung der Aldehyde 411. **Bildung der Ketone:** a) Durch trockene Destillation der Salze gesättigter, aliphatischer Dicarbonsäuren 411; der freien Dicarbonsäuren 412. b) Vorkommen alicyklischer Ketone in dem Acetonöl 412. c) Durch innere Kondensation der Ester zweibasischer aliphatischer Dicarbonsäuren 412. d) Bildung ungesättigter Ketone aus aliphatischen 1,5-Diketonen 412. e) Bildung ungesättigter Ketone durch Anlagerung von Natracetessigester an α-β-ungesättigte Ketone der Fettreihe 413; aus α,α-Diacetylglutarsäuren 413. Alkylierung von cyklischen β-Ketonsäureestern 414. Bildung ungesättigter extracyklischer Ketone aus aliphatischen 1,7-Diketonen 414. f) Bildung von Diketonen 415. Synthese von Succinylbernsteinsäureester 415. Bildung von 1,3-Cyklohexandionen aus aliphatischen β-Ketonsäuren 415; durch Anlagerung von Natriummalonsäureester an α,β-ungesättigten aliphatischen Ketonen 415. Bildung von 1,2-Diketonen durch Kondensation von Oxalsäureester mit Estern anderer aliphatischer Diketonsäuren 416.

9. Bildung der Nitrile. Allgemeine Methoden 416. Durch Aufspaltung dicyklischer Ketone 416.

10. Bildungsmethoden der Carbonsäuren. a) Durch Einwirkung von Alkylenbromiden auf Natriummalonsäureester und Natriumacetessigester (Methode von Perkin jun.) 417. Regelmäßigkeiten bei der Reaktion (Ipatjew) 417. Bildung von Hydrindencarbonsäuren 418. Einwirkung von Alkylendibromiden auf die Dinatriumverbindung des Äthantetracarbonsäureesters 419. b) Durch Kondensation von Natriummalonsäureester mit einfach halogenisierten ungesättigten Säuren der Fettreihe 419. c) Durch Einwirkung von Brom, Jod oder Methylenjodid auf die Dinatriumverbindungen aliphatischer Alkylendimalonsäureester 419. d) Durch Kondensation von Estern zweibasischer Säuren unter Einwirkung von Natrium (Dieckmann) 420. e) Durch Halogenwasserstoffabspaltung aus monobromierten Säuren bzw. deren Estern 420. f) Bildung von Säuren des Cyklopropans durch Kondensation von Diazoessigester bzw. Diazomethan mit den Estern ungesättigter Carbonsäuren der aliphatischen Reihe (Methode von Buchner) 421. g) Aus den Nitrilen durch Hydrolyse 421, 422. h) Bildung von Oxycarbonsäuren aus den Cyanhydrinen cyklischer Ketone 422. i) Darstellung von Cyklohexancarbonsäuren durch Hydrierung von Benzolcarbonsäuren 422. Unter Anwendung von Natriumamalgam 422; Methodisches 423. Unter Anwendung von Natrium und Amylalkohol 423. Methodisches 424. k) Durch direkte Carboxylierung 424. Methodisches 425.

Zweiter Abschnitt.
Monocyklische Verbindungen.

1. Gruppe des Cyklopropans oder Trimethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe 426. *Cyklopropan oder Trimethylen* 426. Einwirkung von Halogenen 426. Monochlorcyklopropan 427. Dichlorcyklopropan 427. Aminocyklopropan 427. *Methylcyklopropan* 428. Aminomethylcyklopropan 428. Trimethylencarbinol 428. *Dimethyl-1,1-cyklopropan* 429. *Trimethyl-1,1,2-* und *-1,2,3-cyklopropan* 429. Trimethylenäthylenglykol 430. Dimethylcyklopropylcarbinol 430.

2. Ketone 431. *Acetylcyklopropan* 431. *Benzoylcyklopropan* 432. *Methyl-1-benzoylcyklopropan* 432. *Tribenzoyl-1,2,3-cyklopropan* 432.

3. Carbonsäuren.

a) **Monocarbonsäuren** 433. *Cyklopropancarbonsäure* 433. Ester, Amid 433. *Methyl-1-cyklopropancarbonsäure-1* 434. *Isopropyl-2-cyklopropancarbonsäure-1* 434.

b) **Dicarbonsäuren** 434. *Cyklopropandicarbonsäure-1,1* 434. Halbnitril der Säure 435. *Cyklopropandicarbonsäure-1,2* 435. Konfiguration 435. cis-Säure 436. trans-Säure 436. *Methyl-1-cyklopropandicarbonsäure-2,2* 437. *cis-Methylcyklopropandicarbonsäure-2,3* 438. *cis-Dimethyl-1,2-cyklopropandicarbonsäure-1,2* 438. *Caronsäure* 439. cis-Caronsäure 439. Anhydrid 440. trans-Caronsäure 440. Äthoxy- und Methoxycaronsäure 440. *a-Tanacetogendicarbonsäure* 440. Konstitution 441. Tanacetophoron 441. *Homotanacetondicarbonsäure* 441.

c) **Tri- und Polycarbonsäuren** 442. *Cyklopropantricarbonsäuren-1,2,3* 442. cis-Säure 442; trans-Säure 443. *Cyklopropanhexacarbonsäure* 443. Anhydrid 444. *Methyl-1-cyklopropantricarbonsäure-2,3,3* und *-1,2,3* 444. *Cyklopropandicarbon-1,2-essigsäure-1* 445. *Cyklopropantetracarbonsäure-1,1,2,2* 445. Synthese des Methylesters 446. *Cyklopropantetracarbonsäuren-1,1,2,3* 446. *Tricyan-1,2,3-cyklopropan* 447.

B. Ungesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe 447. *Vinylcyklopropan* 447. *Äthylidencyklopropan* 448.

2. Ungesättigte Carbonsäuren 448. *Methyl-1-cyklopropen-2-dicarbonsäure-2,3* 448. Dibromid 448. *Isoprensäure* 448.

C. Phenylderivate des Cyklopropans.

Phenyl-1-cyklopropandicarbonsäure-2,3 449. Anhydrid 449. *Phenyl-1-cyklopropantricarbonsäure-2,2,3* 449. *Styryl-1-* und *Phenetyl-1-cyklopropancarbonsäure* 450.

2. Gruppe des Cyklobutans oder Tetramethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe und ihre Substitutionsprodukte 450. Cyklobutylamin 451. Oxycyklobutan 451. *Methylcyklobutan* 451. Cyklobutylcarbinol-

451. Aminomethylcyklobutan 452. Tetramethylenmethylcarbinol 452. Tetramethylenphenylcarbinol 452.

2. Ketone 453. *Cyklobutylmethylketon* 453. Cyklobutyläthylketon 453. Cyklobutylphenylcarbinol 453. *Dimethyl-1.3-* und *Diäthyl-1,3-cyklobutanon-2* 453.

3. Carbonsäuren 453. *Cyklobutandicarbonsäure-1,1* 453. Cyan-1-cyklobutancarbonsäure-1 453. *Cyklobutancarbonsäure* 454. Amid, Nitril, Ester 454. Brom-1-cyklobutancarbonsäure-1 454. Oxy-1-, Äthoxy-1 und Acetoxycyklobutancarbonsäure 454. *Cyklobutandicarbonsäure-1,2* 455. cis-Säure 455. Anhydrid, Ester 455. trans-Säure 456. *Cyklobutandicarbonsäure-1,3* 456. trans-Säure 456. cis-Säure 457. Anhydrid 457. *Pinonsäure* 458. *Pinoylameisensäure* 458. Oxyhomopinsäure 459. *Pinsäure* 459. Monobrom- und Oxypinsäure 460. Aldehydonorpinsäure 460. *Norpinsäure* 460. *Pinononsäure* 461.

4. Ketonsäuren 461. *Methyl-1-äthyl-2-keto-3-cyklobutancarbonsäure-1* 462. α-Säure und β-Säure 462. Weitere Ketocyklobutancarbonsäuren 463. *Dithio-2,3-cyklobutantetracarbonsäure-1,1,4,4* 463.

B. Ungesättigte Verbindungen.

Methylencyklobutan 464. Brom-2-cyklobutan-1-carbonsäure-1 464. *Cyklobutandioxalylsäure* 464.

C. Phenylderivate des Cyklobutans.

Die Truxillsäuren 465. α-Truxillsäure 466. Anhydrid 466. β-Truxillsäure 466. Anhydrid 467. γ-Truxillsäure 467. Anhydrid 467. Konstitution 467. δ-Truxillsäure 467. *allo-Cinnamylidenmalonsäure* 468. *Diphenyl-2,4-cyklobutandiacrylsäure-1,3* 468. *Diphenyl-3,4-tetrendicarbonsäure-1,2* 468. *Phenylcyklobutadiën* 469. *Phenyl-1-cyklobutantricarbonsäure-2,3,4* 469.

3. Gruppe des Cyklopentans oder Pentamethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe 470. *Cyklopentan* oder *Pentamethylen* 470. Dipentamethenyl 470. *Methylcyklopentan* 470. *Dimethyl-1,3-cyklopentan* 472. *Methyl-1-äthyl-2-cyklopentan* 473. *Methyl-1-äthyl-3-cyklopentan,* aktives 473.

2. Halogenderivate der Cyklopentane 474. Derivate des Cyklopentans 474. Brom- und Jodcyklopentan 474. Dibrom-1,2-cyklopentan 474. Trichlor-1,2,4- und Tetrachlor-1,2,3,4-cyklopentan 474. Tetrabromcyklopentan 474.

Derivate des Methylcyklopentans 475. Methyl-1-chlor-1- und Methyl-1-chlor-2-cyklopentan 475. Methyl-1-jod-3-cyklopentan 475.

Dimethyl-1,3-jod-3-cyklopentan 475. *Methyl-1-äthyl-3-brom-3-cyklopentan* 475.

3. Nitroderivate der Cyklopentane 475. *Sekundäres* und *tertiäres Methylnitrocyklopentan* 476.

4. Aminoderivate der Cyklopentane 476. *Aminocyklopentan* 476. *Methyl-1-amino-1-cyklopentan* 476. Methyl-1-amino-2 und Methyl-1-amino-3-cyklopentan 477. *Trimethyl-1,1,2-aminomethyl-3-cyklopentan* (Isolauronamin) 478. Äthyl- und Diäthylisolauronamin 478. *Pentamethyl-1,1,2,2,4-aminomethyl-5-cyklopentan* 478.

5. Alkohole.

a) **Einwertige Alkohole** 479. *Cyklopentanol* 479. Äthyläther 479. *Methyl-1-cyklopentanol-1* und *-2* 480. *Methyl-1-cyklopentanol-3* 481; aktives

481. *Dimethyl-1, 3-cyklopentanol-2* und *-3* 481. *Methyl-1-äthyl-3-* und *Methyl-1-isopropyl-3-cyklopentanol-2* 482. *Dihydropulegenol* 483. *Thujamenthol* 483. *Campholalkohol* 483.

b) **Zweiwertige Alkohole** 484. *Cyklopentandiol-1, 2* 484. Chlorhydrin, Oxyd 484. *Dicyklopentanpinakon* 485. *Dibrom-1, 4-cyklopentandiole-2, 3* 485. Stereoisomerie 486. cis- und trans-Form 486. *β-Campholandiol* 486. Campholanoxyd 487.

6. Ketone.

a) **Monoketone** 487. *Cyklopentanon* (Dumasin, Adipinketon) 487. Dibenzalverbindung 487. Difuralverbindung 489. Bicyklopentenpentanon 489. Tricyklodipentenpentanon 489. *Methyl-1-cyklopentanon-2* und *-3* 490. *Dimethyl-1, 3-cyklopentanon* 491. *Trimethyl-2, 3, 3-* und *-4, 5, 5-cyklopentanon-1* 491. *Dihydrocamphoron* 492. *Dihydropulegenon* 492. *Dihydrocamphoketon* 492. *Thujamenthon* 492.

b) **Diketone** 493. *Cyklopentandion-1, 2* 493. 3-Chlor- und 3-Bromderivat 493, 494. Dioxydiketopentamethylen 494.

7. Carbonsäuren.

a) **Monocarbonsäuren** 494. *Cyklopentancarbonsäure* 494. Nitril 494. Oxy-1- und Oxy-2-cyklopentancarbonsäure 494, 495. *Methyl-1-cyklopentancarbonsäure-2* und *-3* 495. *Cyklopentanessigsäure* 496. Cyklopentanol-1-essigsäure 496. *Dimethyl-1, 1-cyklopentancarbonsäuren-1* und *-dicarbonsäuren-1-1* 496.

Methylierte Cyklopentanmonocarbonsäuren, welche mit Camphersäure verwandt sind 497. *Aminodihydrocampholytsäure* 497; inneres Anhydrid 498. *Oxydihydrocampholytsäure* 498. *Trimethyl-2, 2, 3-cyklopentanol-5-carbonsäure-3* 499. *Campholakton* 499. Nitro-, Amino- und Bromcampholakton 500. *ψ-Campholakton* 500. *Bihydrolaurolakton* 500. *Isocampholakton* 501. *Campholsäure* 501. Amid, Nitril, Ester 503. Aminocampholsäure 503. Laktam derselben 503. Isocampholsäure 503. *α-Dihydrocampholensäure* 504. Oxy- und Dioxy-α-dihydrocampholensäure 505. *Oxy-β-dihydrocampholensäure* 505. Dihydrocampholenlakton 506. Dioxy-β-dihydrocampholensäure 506.

Anhang: **Naphtensäuren** 506. Vorkommen 507. Abscheidung und Isolierung 507, 508. Konstitution 509. Nomenklatur 509, 510. *Hexanaphtencarbonsäure* 510. *Heptanaphtencarbonsäure* 510. Höhere Naphtensäuren 511.

b) **Dicarbonsäuren der Cyklopentanreihe** 512. *cis-* und *trans-Cyklopentandicarbonsäure-1, 2* 512. Cyklopenten-1-dicarbonsäure-1, 2 512. *Cyklopentandicarbonsäuren-1, 3, cis-* und *trans-* 513. *Apocamphersäure* 514. cis- und trans-Säure 514. α- und β-Bromapocamphersäure 515.

Camphersäuren 515. *d-Camphersäure* 516. Ester- und Estersäuren 516, 517. d-Camphersäureanhydrid 517. Chlorid, Diamid und Imid der d-Camphersäure 518. Die Camphidone 519, 520. Camphidin 520. — α-Campheraminsäure 520. α-Camphersäureisoamid 521. α-Camphernitrilsäure 521. — β-Campheraminsäure 521. β-Camphersäureisoimid 522. β-Camphernitrilsäure 522. — *Substitutionsprodukte der d-Camphersäure* 522. α-Chlor- und α-Bromcamphersäureanhydrid 522. α-Bromcamphersäure 523. α-Oxycamphersäure 823. Camphansäure 523. Oxycampheraminsäure 524. π-Chlorcamphersäure 524. π-Bromcamphersäure 525. β-Bromcamphersäure 525. trans-π-Camphansäure 525. trans-π-Oxycamphersäure 526. cis-π-Camphansäure 526. cis-π-Oxycamphersäure 527. cis- und trans-Camphotricarbonsäure 527. Konstitution der π-Camphersäurederivate 527, 528.

n-Sulfocamphersäure 528. *l-Camphersäure* 528. Das entsprechende *α*-Bromcamphersäureanhydrid 529. d-Camphansäure 529. *r-Camphersäure* 529. Anhydrid 529. Synthese der r-Camphersäure 529, 530. Dioxy-4,5-camphersäure 530. Ester der r-Camphersäure 530, 531. *α*-Chlor- und Brom-r-camphersäureanhydrid 531. *l-Isocamphersäure* 531. Ester 532. *d-Isocamphersäure* 532. *r-Isocamphersäure* 532.

Andere höher molekulare zweibasische Säuren des Cyklopentans 533. *Cyklopentanbuttercarbonsäure-1,1* 533. *Homocamphersäure* 533. Nitril 534. *α*-Bromhomocamphersäure 534. *Hydrocampherylessigsäure* 534.

c) **Polycarbonsäuren des Cyklopentans** 535. *Cyklopentanhexacarbonsäure* 535. *cis-* und *trans-Cyklopentantricarbonsäure-1,2,4* 535.

8. Ketocarbonsäuren des Cyklopentans.

a) **Ketomonocarbonsäuren** 535. *Cyklopentanon-2-carbonsäure-1* 535. Amino-2-cyklopenten-1-carbonsäure-1-äthylester 536.

Homologe Cyklopentanon-2-carbonsäurerester 537. *Methyl-1-*, *Methyl-3-* und *Methyl-4-cyklopentanon-2-carbonsäure-1-äthylester* 537. *Dimethyl-5,5-cyklopentanon-3-carbonsäure-1* 538. *Camphononsäure* 538.

b) **Ketodi- und polycarbonsäuren** 539. *Cyklopentandion-2,3-dicarbonsäure-1,4-äthylester* 539. *Methyl-5-cyklopentandion-2,3-dicarbonsäure-1,4-äthylester* 539. *Dimethyl-5,5-cyklopentandion-2,3-dicarbonsäure-1,4-äthylester* 540. *Cyklopentantrion-2,4,5-dicarbonsäure-1,3-äthylester* 540. *Cyklopentandion-4,5-tricarbonsäure-1,2,3-äthylester* 540.

B. Ungesättigte Verbindungen der Cyklopentanreihe.

a) Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} und Derivate.

1. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. *Cyklopenten* 541. Monochlorcyklopenten 541. Anilidocyklopenten 541. Piperidyl-cyklopenten 541. Dibrom-1,4-cyklopentene 541. *Methyl-1-cyklopenten-1* und *-2* 542. *Methyl-1-methylen-3-cyklopenten* 543. *Laurolen* 543. Konstitution 544. *Isolaurolen* 544. Konstitution 544. *Campholen* 545. Konstitution 545. *Pulegen* 546. Konstitution 547. *Thujamenthen* 547.

2. Amine der Cyklopentenreihe 547. *α-* und *β-Aminocampholen* 548. *α-* und *β-Camphoceenamin* 548. *α-* und *β-Camphylamin* 549. *Fencholenamin* 549.

3. Ungesättigte Alkohole 549. *Pentamethyl-1,3,3,4,4-cyklopenten-1-ol-2* 549. *Trimethyl-1,1,2-cyklopenten-2-methylcarbinol-3* 549. *Trimethyl-1,1,2-cyklopentanmethylcarbinol-3* 550. *Isolauronylalkohol* 550. *Fenchol-* und *Isofencholenalkohol* 550. *β-Campholenol-1* 551. *β-Campholandiol*, *Campholenoxyd* 551.

4. Ungesättigte Ketone.

a) Monoketone 551. *Cyklopenten-3-on-1* 551. Hexachlorcyklopenten-3-on-1 551. Hexachlorcyklopenten-2-on-1 552. *Methyl-1-cyklopenten-1-on-5* 552. *Methyl-1-acetyl-2-cyklopenten-1* 552. *Campherphoron* 553. Synthese 554. Hydroxylaminverbindung 554. *Isolauronolketon* 555. *Pulegenon* 555. *Isothujon* 555. Konstitution 556. *Desoxymesitylo.xyd* und *-phoron* 556.

b) Ungesättigte Diketone 557. *Dibrom-2,5-cyklopenten-4-dion-1,3* 557. Dibromid 557. *Dibrom-2,2-cyklopenten-4-dion-1,3* 557. Dibromid 558. *Tribrom-2,2,4-cyklopenten-4-dion-1,3* 558. *Dichlor-2,5-cyklopenten-4-dion-1,3* 558. *Trichlor-2,2,5-* und *-2,4,5-cyklopenten-4-dion-1,3* 558.

5. Ungesättigte Säuren.

a) Monocarbonsäuren 559. *Cyklopenten-1-carbonsäure-1* 5
2-Bromderivat 559. Aldehydo-1-cyklopenten-1 560. *Methyl-3-cyl*
penten-1-carbonsäure-1 560. *Cyklopentanmethylidencarbonsäure* 5
Methyl-3-cyklopentanmethylidencarbonsäure-1 560. α- oder *cis-tr*
Campholytsäure 561. Dibromid 561. *Lauronolsäure* 562. *Racemi*
α-Campholytsäure 562. *allo-Campholytsäure* 562. *Isolauronols*
563. Ester 564. *Δ^5-Campholytsäure* 564. *Camphoceensäure*
Nitril 565. Dihydroxycamphoceensäure 565. Camphoceonsäure
Oxycamphoceanlakton 565. *Infracampholensäure* 565. *α-Campho*
säure 566. Nitril 566. Isocampheroxim 566. *β-Campholensäure*
Sulfocampholencarbonsäure 567. Bromdihydrocampholensulfocarl
säure 567. α- und *β-Fencholensäure* 568. Nitrile derselben
Pinocampholensäure 568. *Pulegensäure* 569. Nitril 569. Hydroch
pulegensäuremethylester 569. Isopulegensäure 569. Pulegenolid

b) Ungesättigte Dicarbonsäuren 570. *Cyklopenten-1-dicar*
säure-1,2 570. *Methyl-2-cyklopenten-2-dicarbonsäure-1,3* 570. *Dim*
2,2-cyklopentendicarbonsäuren-1,3 571. *Sulfocamphylsäure* 571.
stitution 572. Chlorid und Bromid 573. *Dehydro-* und *Isodehy*
camphersäure 573. Dehydrohomocamphersäure 574.

b) Cyklopentadiën und Derivate. *Cyklopentadiën* 574. Bis-Isonitr
cyklopentadiën 575. Nitrocyklopentadiën 575. Dicyklopentadiën 576. Fulv
576. *Fulven* 577. *Phenylfulven* 577. *Dimethylfulven* 577. *Methylphenylfu*
577. *Diphenylfulven* 577. *Methyl-4-äthyl-2-cyklopentadiën* 577.

Carbonsäuren des Cyklopentadiëns 577. *Cyklopentadiën-5-oxal*
577. *Biscyklopentadiëncarbonsäure* 578. Tetrabromid 578. *Methyl-4-cyklop*
diëncarbon-1-propionsäure-2 578. *Methyl-1-cyklopentadiënpropionsäure-2*
Dimethyl-5,5-cyklopentadiën-1,3-dicarbonsäure-1,4 579.

C. Arylderivate des Pentamethylens.

1. Kohlenwasserstoffe und ihre Substitutionsprodukte 579.
phenyl-1,2-cyklopentan 579. Diphenyl-1,2-cyklopentandiol-1,2 580. *Triph*
1,2,4-cyklopentan 580. *Tetraphenyl-1,2,3,4-cyklopentan* 580. *Triphenyl-*
Tetraphenylcyklopentadiën 580. *Methyl-1-diphenyl-4,5-cyklopentan* 581.

2. Carbonsäuren und Derivate.

a) **Monocarbonsäuren** 581. *Diphenyl-1,5-oxy-5-cyklopenten-3-car*
säure-1 581. *Diphenyl-1,5-cyklopentenon-2* 581. *Diphenyl-4,5-ox*
cyklopenten-3-on-2-essigsäure-1 581. *Diphenyl-4,5-oxy-4-cyklopenten-*
essigsäure-1 581. *Diphenyl-4,5-cyklopenten-4-on-2-essigsäure-1*
Benzoyl-2-phenyl-3-cyklopentanon-1-carbonsäure-4-methylester 582.

b) **Dicarbonsäuren** 583. *Phenylcyklopentanondicarbonsäure* 583. *Phen*
cyklopentanon-1-carbonsäure-1 583. *Phenyl-1-diketo-1,2-cyklope*
dicarbonsäure-3,5 583. *Phenyldihydroisolauronolsäure* 573. Konstitu
584. *Benzylidencampholsäure* 584. *Phenylcyhomocampholsäure*
Phenylbromhomocampholsäure 584.

4. Gruppe des Cyklohexans oder Hexamethyle

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe. *Cyklohexan* oder *Hexamethylen* (*Naphten*)
Monochlorcyklohexan 586. Dichlorcyklohexane 586. Weitere Chlorier
produkte des Cyklohexans 586. Monobromcyklohexan 587. Dibrom-1,2-c
hexan 577. Chlor-1-jod-2-cyklohexan 587. cis- und trans-Dibrom-1,4-c

hexan 587. Tetrabromcyklohexan 587. Jodcyklohexan 588. Dijod-1,4-cyklohexan 588. Benzolhexachlorid, α- und β- 588, 589. Heptachlor-1,1,2,3,4,5,6-cyklohexan 589. Benzolhexabromid, α- und β- 589. *Methylcyklohexan* 590. Heptanaphtenchlorid 590. Halogensubstitutionsprodukte des Methylcyklohexans 591.

Dimethylcyklohexane 591. *Dimethyl-1,1-cyklohexan* 591. *Dimethyl-1,2-* und *1,3-cyklohexan* 592. Dimethyl-1,3-cyklohexan, aktives 592. *Dimethyl-1,4-cyklohexan* 593. *Äthylcyklohexan* 593.

Trimethylcyklohexan und Isomeren 593. *Trimethyl-1,2,4-cyklohexan* (Hexahydropseudocumol) 593. *Trimethyl-1,3,3-* und *-1,3,5-cyklohexan* 594. *Methyl-1-äthyl-2-* und *äthyl-3-cyklohexan* 594. *Normalpropylcyklohexan* (Hexahydrocumol) 595.

p-Menthan und Halogenderivate 595. *p-Menthan, Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexan* (Hexahydrocymol) 595. Menthylchlorid-3 596. Carvomenthylchlorid 597. Methyl-1-isopropyl-4-dichlor-3,3-cyklohexan 597. Dipentendihydrochlorid, Limonendihydrochloride 597. cis- und trans-Verbindung 598. Trichlor- und Tetrachlormenthan 598. p-Menthylbromid 598. Tertiäres p-Menthylchlorid 598. Carvomenthylbromid 598. Dipenten- (Limonen-) dihydrochloride, cis- und trans- 599. Tribrom-1,4,8-menthan 599. Dipententetrabromid 599. Limonentetrabromide 600. Menthyljodid 600. Dipentendihydrojodid 600.

Hexahydroisocymol oder m-Menthan 600. Methyl-1-isopropyl-3-chlor-5-cyklohexan 600. Sylvestrendihydrochlorid-, -dihydrobromid und -dihydrojodid 601. Sylvestrentetrabromid 601. Carvestrenhydrochlorid 601.

Höhere Homologen des Cyklohexans 601. *Äthyl-3-menthan* 601. *Diäthyl-1-3-cyklohexan* 602.

Dicyklohexyl und Dimethyl-1,1-dicyklohexyl-3,3 602. *Dicyklohexyl* 603. *Dimethyl-1,1-dicyklohexyl-3,3* 603. *Dimenthyl*, flüssiges u. festes 603.

Anhang: **Höhere Naphtene** 603. Allgemeines über die Naphtene 603, 604. Nomenklatur 604. Reindarstellung aus den Erdölfraktionen 604. *Oktonaphten* 605. Monochloride und Dichloride 605. Oktonaphtylen 605. Oktonaphtenalkohol 605. *Isooktonaphten* 606. Isooktonaphtenchloride, α- und β- 606. *Nononaphten* 606. Chloride 606. Jodid, Nononaphtenalkohol 606. Nononaphtylen 606. Mononitrononanaphtene 607. Nononaphtenamin 607. Nononaphtenketon 607. *Dekanaphtene* 607. α-Monochlorid 607. α-Dekanaphtenalkohol 608. β-Dekanaphten 608. Monochloride und Dichlorid 608. Dekanaphtylene 608. β-Dekanaphtenalkohol 608. Nitro-β-dekanaphtene 609. Andere Derivate der Dekanaphtene 909. *Endeka-*, *Dodeka-*, *Tetradeka-* und *Pentadekanaphten* 609.

2. Nitroderivate. *Nitrocyklohexan* 609. *Methyl-1-nitro-1-cyklohexan* 609. *Nitromenthane* 610.

3. Aminoderivate.

a) **Monamine** 610. *Aminocyklohexan* 610. Acetyl-, Benzoylverbindung 611. Alkylderivate 611. Dicyklohexylamin 611. Cyklohexylanilin 611. *Methyl-1-amino-1-* und *Methyl-1-amino-3-cyklohexan* 612. *Aminomethylcyklohexan* 612. *Tertiäres Carvomenthylamin* 613. *Carvomenthylamin* 613. Stereomere Formen 613, 614. *Menthylamin* 614. L-Menthylamin 615. D-Menthylamin 616. Neo- und Isomenthylamine 616. Menthylhydrazin 616. Menthonmenthylhydrazin 617. *Amino-8-menthan* 617. *Tertiäres Menthylamin* 617.

b) **Diamine.** *Diamino-1,2-cyklohexan* 618. *Diamino-1,3-cyklohexan* 619. *Dimethyl-1,5-* und *Methyl-1-isopropyl-5-diamino-1,3-cyklohexan* 619. *Dimethyl-1,1-diamino-3,5-cyklohexan* 619. *Diamino-3,4-menthan* 619. *Diamino-3,8-menthan* 620.

4. Alkohole der Cyklohexanreihe.

a) **Einwertige Alkohole** 620. *Cyklohexanol* 620. Äther 621. Biscyklohexyldiol-1,1′ 621. *Methyl-1-cyklohexanol-1* 622. *Methyl-1-cyklohexanol-2* 622. *Methyl-1-cyklohexanol-3* 623. *Methyl-1-cyklohexanol-4* 623. *Dimethyl-1,3-cyklohexanol-2* und *-3* 623. *Höhere synthetische Alkylcyklohexanole* 624, 625. *Cyklohexylcarbinol* 624.

p-Menthol und Isomere 625. *Tertiäres Carvomenthol* 626. *Tertiäres Menthol* (p-Menthanol-4) 626. *Gewöhnliches Menthol* 626. Konstitution 627. Stereomere Modifikationen 627. *Inaktives Menthol* 628. *Thymomenthol* 628. *d-Menthol* 628. Amino-4-menthol-3 628. *Carvomenthol* 629. *Hexahydrocarvacrol* 629. Optisch aktive Carvomenthole 630.

b) **Zweiwertige Alkohole** 630. *Cyklohexandiol-1,2* 630. Jodhydrin 631. Oxyd 631. Äther 631. *Cyklohexandiol-1,4* (Chinit) 631. cis- und trans-Form 632. *Terpin* 632. cis- und trans-Terpin 633, 634. *Cineol* 634. Vorkommen, Eigenschaften 636. Cineolsäure 636, 637. *p-Menthandiol-3,4-* und *-3,8* 637. *m-Menthandiol-1,8* oder *Metaterpin* 638.

c) **Dreiwertige Alkohole** 638. *Cyklohexantriol-1,3,5* (Phloroglucit) 638. *p-Menthantriol-1,2,8* 639. *p-Menthantriol-1,4,8* 639. *p-Menthantriol-1,8,9* 640. *p-Menthantriol-2,8,9* 640.

d) **Vierwertige Alkohole** 642. *Limonetrit* 643. *Sobrerythrit* 643. *Pinolglykol* 643.

e) **Fünfwertige Alkohole** 644. *d-Quercit* 644 l-Quercit 645.

f) **Sechswertige Alkohole** 645. *i-Inosit* 645, 646. Monomethyläther (Bornesit, Dambonit) 646. *d-Inosit* 646. Methyläther (Pinit) 646. *l-Inosit* 647. Methyläther (Quebrachit) 647. *r-Inosit* 647.

5. Gesättigte Ketone der Cyklohexanreihe 648.

a) **Monoketone** 648. *Cyklohexanon* 648. Dibenzalverbindung 648. Dicyklohexenhexanon 649. *Methyl-1-cyklohexanon-2* 649. *Methyl-1-cyklohexanon-3* 650. Stereomere Formen 651. Bismethylcyklohexenhexanon 651. Benzalverbindungen 651. Methode zur Darstellung 4-homologer Ketone und Alkohole der Cyklohexanreihe 652. Racemische Form des Methyl-1-cyklohexanons-3 652. Aceto-4-methyl-1-cyklohexanon-3 653. Methyl-1-cyklohexanon-3-diol-1,2 653. *Methyl-1-cyklohexanon-4* 653. *Dimethylcyklohexanone* 653. Dimethyl-1,1-cyklohexanon-4 654. Dimethyl-1,3-cyklohexanon-2 654. Dimethyl-1,3-cyklohexanon-5 654. Dimethyl-1,4-cyklohexanon-3 655. *Trimethylcyklohexanone* 655. *Diäthyl-1,3-cyklohexanon-2* 655. *Hexahydropropiophenon* 655. *Methyl-1-acetyl-2-cyklohexan* 656.

Menthanone 656. *Gewöhnliches Menthon* 656. Stereomere Formen 657. l-Menthon 657. Darstellung des l-Menthons 658. d-Isomenthon 659. P-Menthon 660. Konstitution des gewöhnlichen Menthons 660. Synthese desselben 660, 661. Menthonisoxim 662. Menthonitril 662. Bisnitrosomenthon 663, 664. Menthoximsäure 664. Nitro-1-menthon 664. Amino-1-menthon 664. Hydroxylamino-8-menthon 664. Nitroso-8- und Nitro-8-menthon 665. Oxymethylenmenthon 665. Benzal-2-menthon 666. Dihydrocamphersäure 666. Alkylmenthone 667. *p-Menthanon-2* (Carvomenthon oder Tetrahydrocarvon) 667. Bildungsreaktionen 668. Konstitution 669. Bisnitrosocarvomenthon 669. Chlor-1-carvomenthon 670. *Ketoterpin* 670. *1,3-Menthanon-5* 670. *Dihydroisocampher* 670.

b) **Diketone** 671. *Cyklohexandion-1,3* (Dihydroresorcin) 671. Biscyklohexandion-cyklohexanon 671. Dicyanhydrin 672. Dioxy-1,3-cyklohexandicarbonsäure-1,3 672. Heptachlorresorcin 673. *Cyklohexandion-1,4* (Diketohexamethylen) 673. Chinondichlorid und Chinontetrachlorid 674. Chinondichloriddibromid 674. trans-Dibrom-1,4-dinitroso- und

-1, 4-dinitro-1, 4-cyklohexan 675. trans-Dichlor-1, 4-dinitroso- und -1, 4-dinitro-1, 4-cyklohexan 676. *Methyl-1-cyklohexandion-2, 3* 676. *Dimethyl-5, 5-cyklohexandion-1, 3* (Dimethylresorcin) 677. *Dimethyl-2, 5-cyklohexandion-1, 4* 677. *Isopropyl*-5-cyklohexandion-1, 3 678.

c) **Polyketone des Cyklohexans.** Triketone 678. *Trichlorbromtriketohexamethylen* 678. *Phloroglucin* 678. Hexachlorphloroglucin 679. Tri-, Penta- und Hexabromphloroglucin 679. Alkylierte Phloroglucine 679, 680. *Filicinsäure* 680.

Tetra- und Polyketone 680. *Trichlor-* und *Tribrom-2, 5, 5-tetraketocyklohexan* 681. *Rhodizonsäure* 681. Hydrocroconsäure 682. *Trichinoyl* (Cyklohexanhexanon) 682.

6. Gesättigte Aldehyde der Cyklohexanreihe 683. *Hexahydrobenzaldehyd* 683. *Hexahydro-m-toluylaldehyd* 683. *Diosphenol* 683.

7. Gesättigte Säuren der Cyklohexanreihe 684.

a) **Monocarbonsäuren und ihre Derivate.** *Cyklohexancarbonsäure* (Hexahydrobenzoësäure) 684. *α-*, *β-*, *γ-* und *δ*-Bromcyklohexancarbonsäure 685. Dibrom-1, 2-, Dibrom-2, 3- und Dibrom-3, 4-cyklohexancarbonsäure-1 686. Aminocyklohexancarbonsäuren 686. *Hexahydroanthranilsäure* 686. *Hexahydro-m-aminobenzoësäure* 686. *Hexahydro-p-aminobenzoësäure* 687. Dimethylaminoderivat 687. Oxy- und Ketoderivate der Cyklohexancarbonsäure 687. *Oxy-1-, Oxy-2-, Oxy-3* und *Oxy-4-cyklohexancarbonsäure-1* 687. *Cyklohexanon-2-, Cyklohexanon-3-* und *Cyklohexanon-4-carbonsäure-1* 688. Tetrahydrocarbazol-p-carbonsäure 689. Methylester der Carboxylcyklohexyliden-*δ*-ketocyklohexancarbonsäure 689. Di- und Polyoxycarbonsäuren 690. *Hydroshikimisäure* 690. 1, 6-Dibromderivat 690. Dioxyhydroshikimisäure 690. *Chinasäure* 691. Umwandlungen der Chinasäure 692. Konstitution derselben 693. Inaktive Chinasäure 693. Triacetylchinid 693.

Homologen der Cyklohexancarbonsäure 694. *Methyl-1-cyklohexancarbonsäure-2* 694. 2-Oxyderivat 694. *Methyl-1-cyklohexancarbonsäure-2* 694. *Methyl-1-cyklohexanmalonsäure-3-* und *-essigsäure-3* 695. *Methyl-1-oxy-3-cyklohexanessigsäure-3* und *-propionsäure-3* 695. *Methyl-1-cyklohexancarbonsäure-4* 696. Oxy-1-methyl-1 und Aminomethylen-1-cyklohexancarbonsäure-4 696. *Hexahydroxylylsäuren* 696. A- und B-Oxyhexahydroxylylsäure 697. *Isolauronsäure* 698. *Dihydro-* und *Tetrahydroisolauronsäure* 699. *Dimethyl-1, 3-cyklohexancarbonsäure-5* 699. *Hexahydrocuminsäure* 699. *Camphonsäure* 700. *Methyl-1-oxy-2-methoessigsäure-4* 700. *Menthancarbonsäure* 701. *2'-Pentolyl-1-cyklohexancarbonsäure-2* 701.

b) **Dicarbonsäuren** 701. *Cyklohexandicarbonsäure-1, 1* 702. *Hexahydrophtalsäure* 702. cis- und trans-Säure 702. Aktive trans-Hexahydrophtalsäuren 703. Anhydride 703. *Hexahydroisophtalsäure* 703. cis- und trans-Säure 704. Oxy-1- und Dioxy-1, 3-cyklohexandicarbonsäure-1, 3 704. *Hexahydroterephtalsäuren* 704. cis- und trans-Säure 705. Bromierte Cyklohexandicarbonsäuren-1, 4 705. Cyklohexanol-4-dicarbonsäuren-1, 4 705, 706. *Δ'*-Tetrahydro-oxy-2-terephtalsäure 706. Dioxy-1, 4-cyklohexandicarbonsäure-1, 4 707. *Cyklohexandion-2, 5-dicarbonsäure-1, 4* 707. Succinylbernsteinsäureester 707. Darstellung 707. Eigenschaften 708. 1, 4-Diacetylderivat 708. Tetra- und Hexahydrodioxyterephtalsäureester 709, 710.

Homologe Cyklohexandicarbonsäuren. *Methyl-1-cyklohexandicarbonsäure-1, 1* 710. *Methyl-5-cyklohexandion-1, 3-dicarbonsäure-4, 6-ester* 710. *Hexahydrohomoisophtalsäure* 710. *Dimethyl-1, 6-* (*bzw. -1, 5-*) *-cyklohexandicarbonsäure-1, 3* 711.

c) **Polycarbonsäuren** 712. *Cyklohexantricarbonsäure-1, 1, 4* 712. *Phloroglucintricarbonsäureester* 712. *Cyklohexandion-1, 4-tetracarbonsäure-2, 3, 5, 6-ester* 713. *Cyklohexantetracarbonsäure-1, 2, 4, 5* 713. *Cyklohexanoktocarbonsäure-1, 1, 2, 2, 4, 4, 5, 5* 713. *Hexahydromellitsäure* und *Isohydromellitsäure* 714. Konfiguration 715.

B. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} der Cyklohexanreihe und Derivate.

1. Kohlenwasserstoffe. *Cyklohexen* oder *Tetrahydrobenzol* 715. *Methyl-1-cyklohexen-1, -2* und *-3* 717. *Dimethyl-1, 3-, Trimethyl-1, 1, 3-* und *Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexen* 718. *α-Cyklogeraniol* 718. *d-Menthen-3* (*gewöhnliches Menthen*) 719. Nitrosochlorid und Nitrosomenthen 721. Konstitution des Menthens 721, 722. Chlor-3-menthen-3 722. Isomere Menthene: *Menthen-4* 722. *Menthen-2* 723. Cineolen 723. Inaktives Menthen 723. *Carvomenthen* 723. Trinitro-2, 5, 6-p-menthen-1 724. *Dihydrolimonen* oder *Dihydrophellandren* 724. *Dekanaphtylene* 725. *Thymomenthen* 725. *Methomenthen* 725. *Cyklodihydromyrcen* 725.

2. Aminoderivate der Cyklohexene und Homologen 725. *Isophorylamin* 726. *Dihydrocarvylamin* 726. *Pulegonamin* 726. *Vestrylamin* 727. *Dihydrocarvyldiamin* 727.

3. Alkohole der Cyklohexenreihe 728. *Cyklohexen-3-ol-1* 728. Höhere Homologen 728. *Methyl-1-cyklohexen-1-methylcarbinol-2* und *-4* 728.

Terpineole oder Menthenole 729. *Gewöhnliches Terpinol* 728. Handelsprodukt („flüssiges Terpineol") 729. „Festes Terpineol" 730. Konstitution 730. Nitrosochlorid 731. Nitrolamine 731. Terpineoldibromid 731. *$\Delta^{4(8)}$-Menthenol-1* 732. Konstitution 732. Dibromid 732. Nitrosochlorid 732. *$\Delta^{8(9)}$-Menthenol-1* 733. Nitrosochlorid 733. Abbau des *$\Delta^{8(9)}$*-Menthenols 733. 1, 8, 9-Tribrommenthan 734. Pentabrom-1, 2, 8, 9, 9-menthan 734. *Dihydrocarveol* 734. *Isopulegol* 735.

Sobrerol und Pinol: *Sobrerol* 736. Pinolhydrat 736. *Pinol* 737. Dibromid 737. Bisnitrosochlorid 738. Nitrolamine 738.

4. Ketone $C_nH_{2n-4}O$ der Cyklohexenreihe 738. Allgemeines 738. Verhalten zu Reagenzien 739. Einwirkung von nascierendem Wasserstoff 739, 740. Oxydation mit Kaliumpermanganat 740. Einwirkung von Hydroxylamin 741. Oxaminooxime 741, 742. Einwirkung von Natriumbisulfit 742; von Phosphorpentachlorid 743; von Kalilauge 743; von Natriummalonsäureester 744; von Schwefelwasserstoff 744.

Methyl-1-cyklohexen-1-on-3 744. *Methyl-1-cyklohexen-1-on-4* 745. *Dimethyl-1, 3-cyklohexen-6-on-5* 745. *Methyl-1-acetyl-2-cyklohexen-1* 745. *Methyl-1-acetyl-4-cyklohexen-1* 746. *Isacetophoron* 746. *Pinophoron* 746. Pinocamphorylalkohol 747. *Isocampherphoron* 747. Konstitution 747, 748. *Metacampher* 748. *Isocampher* 748. *Dihydroisocampher* 749. *o-Menthenon-3* 749.

p-Menthenone 749. *Δ^1-* und *Δ^4-Menthenon-3* 750. *Pulegon* 751. bis-Nitrosopulegon 751. Oxime 751. Konstitution des Pulegons 752. Synthese desselben 753. Pulegenaceton 753. Pulegenmalonsäure-dilakton 753. *Isopulegon* 754. *Isocampherphoron* 754. *Carvenon* 755. *Carvotanaceton* 756. Oxy-8-carvotanaceton 757. *$\Delta^{1(7)}$-Menthenon-2* 757. *Dihydrocarvon* 757. Stereochemisches 758. Konstitution 758, 759. Hydrobromid und Bromide 759.

5. Aldehyde der Cyklohexenreihe 759. *α-* und *β-Cyklocitral* 759. Bildung 760, 761. *Trimethyl-1, 1, 5-tetrahydrobenzaldehyd* 761.

6. Carbonsäuren der Cyklohexenreihe 762.

Einbasische Säuren 762. *Δ^1-*, *Δ^2-* und *Δ^3-Tetrahydrobenzoësäure* 763. *Shikimisäure* 764. Dibromid 764. *Sedanolsäure* 765, 767. *Sedanolid*

767. *Sedanonsäure* 767. *Tetrahydro-o-toluylsäure* 767. Δ^1- und Δ^3-*Tetrahydro-p-toluylsäure* 768. *Methyl-1-cyklohexen-1-on-3-carbonsäure-6* 768. *Cyklogeraniumsäuren* 769. α-Säure 770. β-Säure 770.

Zwei- und mehrbasische Säuren 770. Δ^1- und Δ^3-*Tetrahydrophtalsäuren* 771. Δ^4-*Tetrahydrophtalsäure*, cis- und trans 772. *Tetrahydroisophtalsäuren* 772. Δ^2-, Δ^3- und Δ^4-*Säure* 773. Δ^1- und Δ^2-*Tetrahydroterephtalsäure* 774. *Methyltetrahydroterephtalsäure* 775. *Tetrahydrouvitinsäuren* 775. *Tetrahydrotrimesinsäure* 775. *Methyltetrahydrotrimesinsäure* 775. *Isohydro-* und *Hydropyromellitsäure* 776.

C. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} der Cyklohexanreihe und deren Derivate.

1. Kohlenwasserstoffe. *Dihydrobenzol* oder *Cyklohexadiën* 776. Cyklohexadiën-1,3 777. Tetrabromid 777. Cyklohexadiën-1,4 778. *Methyl-1-cyklohexadiën* 779. *Dimethyl-1,1-cyklohexadiën-2,5* und *2,4* 779. Dimethyl-1,1-dichlor-3,5-cyklohexadiën 779. *Dihydro-o-xylol* (Cantharen) 780. *Dihydro-m-xylol* 780. *Dimethyl-1,5-cyklohexadiën-1,3* 781. *Dihydro-p-xylol* 781. *Dihydromesitylen* 782. *Isopropenyl-1-cyklohexen-3* 782.

Monocyklische Terpene (Menthadiëne) 782. *p-Menthadiëne* 783. *Synthetisches Menthadiën* 783. *Terpinen* 783. Darstellung 784. Nitrosit 785. Nitrolamine 785. *Nor-Dipenten* 785. *Phellandren* 786. α-Phellandren 787. Nitrite 787. Nitrophellandren 787. β-Phellandren 787. Nitrite 788. *Likaren* 788. *p-Menthadiën* 788. *Terpinolen* 789. Darstellung 789. Di- und Tetrabromid 790.

Dipenten und Limonene 790. *d-* und *l-Limonen* 790. Synthese 791. *Dipenten* 791. Partielle Synthese 792. Darstellung 793. Limonen- und Dipentenhydrochloride 793, 794. Nitrosochloride 794. Nitrosocyanide 795. *p-Menthadiën-2,8(9)* oder *-3,8(9)* 796.

m-Menthadiëne. *Sylvestren* 797. Darstellung 797. Dihydrochlorid, -bromid und -jodid 798. Nitrosochlorid 798. *Carvestren* 799. Dihydrochlorid 799. m-Terpin 799. *m-Menthadiën-1,5* 799. *Homologe Terpene* 800.

2. Halogensubstitutionsprodukte der Cyklohexadiëne 800. *Chlor-3-cyklohexen-2-on-1* 800. *Brom-3-cyklohexen-2-on-1* 801. *Dichlor-1,3-cyklohexadiën-2,6* 801. *Dibromdihydrobenzol* 801. *Dimethyl-1,1-* und *Trimethyl-1,1,2-dichlor-3,5-cyklohexadiën-2,4* 802. *Dihydrochlor-3-cymol* 802. *Carvondichlorid* 802. *Chlor-2-menthadiën-1,3* und *-2,6* 803. *Chlor-2-α-phellandren* 803. *p-Hexachlorbenzoldichlorid* 803.

3. Aminoderivate der Cyklohexadiënreihe. *Carvylamine* 804. Stereochemisches 804. Benzoylderivate 805.

4. Alkohole der Cyklohexadiënreihe. *Carveol* oder *Limonenol* 805, 806. Methyläther 806. *Isocarveol* 807.

5. Ketone der Cyklohexadiënreihe. *Carvon* 807. Vorkommen 807. Konstitution 808. Aktive Formen 808. Carvoxime 809. Hydrochlor- und Hydrobromcarvoxime 810. Isocarvoxim 810. Oxaminocarvoxim 811. Umwandlung des Carvons in Phellandren 812, 813. Konstitution des Carvons 813, 814. Synthese des Carvons 815, 816.

Verbindungen der Iron- und Jonongruppe 816. *Iron* 816. Abbau des Irons 817, 818. *α-* und *β-Jonon* 819. Bildung 819, 820. Abbau 820, 821. Eigenschaften des α- und β-Jonons 823. Trennung derselben 823. *Xyliton* 823.

6. Aldehyde der Cyklohexadiëngruppe. *Dihydrobenzaldehyd* 824.

7. Carbonsäuren der Cyklohexadiëngruppe.

a) **Einbasische Säuren.** *$\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäure* 825. **Amid** 825. Isomeres Dihydrobenzamid 825. *Dihydrocuminsäure* 826. *Dinitro-5,6-dihydrocuminsäure* 826.

b) **Dicarbonsäuren** 827. *Dihydrophtalsäuren* 827, 828. *Dihydroterephtalsäuren* 828, 829, 830. *Dihydrouvitinsäure* 830.

c) **Tri- und Polycarbonsäuren.** *Methyldihydrotrimesinsäure* 831. *Dihydroxyphenylessigcarbonsäure* 831. *Dihydrodiamidopyromellitsäureester* 832.

Anhang: **Die Chinolverbindungen** 832. Sekundäre und tertiäre Chinole 832. Bildungsmethoden: 1. durch geeignete Oxydation von p-alkylierten Phenolen 833, 834; 2. durch Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf p-alkylierte Hydroxylamine 835; 3. unter Anwendung der Grignardschen Reaktion 836. Additionsreaktione der Chinole 836. Allgemeines über die chinoïden Umlagerungen 837, 838. Mechanismus der Reaktione bei der Chinolbildung 839. Rückverwandlung in Benzolverbindungen 840, 841, 842. Alkoholnatur der Chinole 841. Wanderung einzelner Gruppen 843. Nomenklatur 844.

Dibrom-2,6-methyl-4-chinol 844. Nitro-4-methyl-4-chinol 844. Tetrabrom-2,3,5,6-methyl-4-chinol 844. *Dimethyl-2,4-chinol* 844. *Dimethyl-3,4-chinol* 845. Tribrom-3,5,6-dimethyl-2,4-chinol 845. *Tetrabrom-2,3,5,6-äthyl-4-chinol* 845. *Trimethyl-2,4,6-chinol* 845. Pseudophenole und Pseudobromide 846, 847.

D. Arylderivate der Cyklohexanreihe.

1. Kohlenwasserstoffe. *Phenylcykloheran* 846. Sulfonsäure 847. Substitutionsprodukte des Phenylcyklohexans 847. *Diphenyl-1,2-cyklohexan* 847. *Phenyldihydroresorcin* 847. *Phenyl-5-cyklohexandiol-1,3* 847. *m-Methyltetrahydrodiphenyl* 848.

2. Amine. *Methyl-1-phenyl-3-amino-5-cykloheran* 849. *Benzylhexahydro-m-toluidin* 849.

3. Alkohole 849. *Methyl-1-phenyl-3-cyklohexanol* 850.

4. Ketone. *Methyl-1-phenyl-3-cyklohexen-6-on-5* 850. *Methyl-1-phenyl-3-cyklohexanon-5* 851. *Phenyl-1-acetyl-2-cyklohexan* 851. Semicyklische Diketone 852.

5. Carbonsäuren. *Phenyl-1-cyklohexancarbonsäure-2* 852. *Phenyl-1-cyklohexancarbonsäure-4* 853. Ketonsäuren 854.

5. Gruppe des Cykloheptans oder Heptamethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe. *Cykloheptan* oder *Suberan* 854. *Dicykloheptyl* oder *Disuberyl* 854. *Äthylcykloheptan* 855. *Dimethyl-1,2-cykloheptan* 855.

2. Amine des Cykloheptans. *Aminocykloheptan* (Suberylamin) 855. *Dimethylaminocykloheptan* 856. *Dimethylamino-1-cykloheptanol-4* 856.

3. Alkohole des Cykloheptans. *Cykloheptanol* (Suberylalkohol) 856. Chlor-, Brom-, Jodcykloheptan 857. *Dimethyl-1,2-cykloheptandiol-1,2* 857. Dimethyl-1,2-dibromcykloheptan 857.

Cykloheptanreihe. *Suberon* 857. Abbau und Kon-
lung 859. Oxim und Isoxim 859. *Tetrahydroeucarvon* 859.
carbonsäure und Derivate 860. *Oxysuberancarbonsäure,*
ure 860. *Suberancarbonsäure* 861. Brom-1- und Brom-
861. Lakton der Oxy-3-cycloheptancarbonsäure-1 862.

i. Cyklohepten und Derivate.

erstoffe. *Cyklohepten* 862. Bildung 862. Dibromid (Di-
ı-2) 863.

ıte. *Amino-1-cyklohepten-2* 863. *Tropilenamin* 863. *Di-
ten-2* (Δ^2-Methyltropan) 864. *Dimethylamino-1-cyklohepten-3
1-cyklohepten-4* 866. *Tetramethyldiamino-1,4-cyklohepten-2
cyklohepten-4-ol-3* 866. *Dimethylamino-1-cyklohepten-4-ol-3
pin* 867. *Dihydroeucarvylamin* 868.

Dihydroeucarvol 868. Konstitution 869.

opilen 869. Konstitution 870. *Dihydroeucarvon* 870.

klohepten-1-carbonsäure-1 870. *Cyklohepten-2-carbonsäure-1*
tencarbonsäure 871. Weitere Cycloheptencarbonsäuren
heptan- und Bromcycloheptencarbonsäuren 872. *Suberen-
ylencyklohepten* 872.

Cykloheptadiën und Derivate.

ıerstoffe. *Cykloheptadiën-1,3* (Hydrotropiliden) 873.
Suterpen 874.

Methyltropidin 875. *β-Methyltropidin* 875.

:en. *Cykloheptadiën-2,7-carbonsäure* 875. *Hydrotropiliden-*
etrabromid 876. Bromcycloheptadiëncarbonsäure 876.

Cykloheptatriën und Derivate.

ıtriën (Tropiliden) 876. Bildung 876, 877. Dibromid
ihydrobromid 877.

ıtriëncarbonsäuren 877. *Cykloheptatriën-1,3,5-carbon-*
ylessigsäure) 878. Mono-, Di- und Trihydrobromid 878.
6-carbonsäure-1 (β-Isophenylessigsäure) 879. Tetrabromid
n-1,3,6-carbonsäure-1 (γ-Isophenylessigsäure) 879. *Cyklo-
bonsäure-1* (p-Methylendihydrobenzoësäure) 879. *Methyl-
ıonsäure* 880.

Gruppe des Cyklooktans.

ıon oder Azelaïnketon 881.

te Verbindungen der Cyklooktanreihe 881. *Δ^4-des-
atanin* oder *Dimethylamino-1-cyklookten-4* 882. *Cyklooktadiën*
ooktadiën, Polycyklooktadiën 883. Dibromid des Cyklo-
. Bromcyklooktadiën 883. *Cyklooktatriën* 883. Allgemeines
klooktanring 884.

ën-3,7 (?) 884. *Dimethyl-1,2-* und *Diphenyl-1,2-cyklo-*

Dritter Abschnitt.

Bicyklische Verbindungen.

1. **Einleitung** 885. Allgemeines 885. Einteilung des Stoffes 886.

2. **Nomenklatur** 886. Prinzipien 886. Beispiele 887. Die v. **Baeyer**sche Bezeichnungsweise für die bycyklischen Verbindungen 888, 889.

3. **Synthesen bicyklischer Verbindungen** 889. 1. Durch Ketonbildung aus monocyklischen Dicarbonsäuren 889. 2. Durch Halogenwasserstoffabspaltung aus monocyklischen Verbindungen mit Seitenkette 890. 3. Durch Wasserabspaltung aus Benzolverbindungen mit sauerstoffhaltiger Seitenkette 891. 4. Durch die Malonester- und Acetessigestersynthese 892. 5. Durch die **Claisen**sche Reaktion aus o-Phtalsäureester 893. 6. Bildung von Diketohydrindenen aus den isomeren Alkylidenphtaliden 893. 7. Synthesen von Norcaradiëncarbonsäuren nach **Buchner** 893. 8. Durch intramolekulare Wasserabspaltung aus aliphatischen bis-1,5-Diketonen 894. 9. Durch Anlagerung von Acetessigester an Cyklohexenonen 895, 896.

1. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cyklopropanring.

A. Verbindungen mit kombiniertem Cyklopropan- un Cyklobutankern.

Derivate des Bicyklo-[0,1,2]-pentans 897. *Dimethyl-5,5-bicyklo-[0,1,2]-pentanon-3-tricarbonsäure-1,2,4-ester* 897. Daraus erhältliche *Dicarbonsäuren* und *Monocarbonsäuren* 899.

B. Verbindungen mit kombiniertem Cyklopropan- und Cyklopentankern.

Derivate des Bicyklo-[0,1,3]-hexans 903.

1. **Thujon und Derivate** 904. *Thujon* 904. Vorkommen 904. Zwei Thujone 904. Tribromid 906. *Thujylamin* 907. *Thujylalkohol* 907. *α-Thujen* 907. *β*-Thujen 907.

2. **Sabinol und Derivate** 909. *Sabinol* 909. Konstitution 910. *Sabinolglycerin* 910. *Sabinen* 911. *Sabinenglykol* 911. *Sabinensäure* 912. *Salven* 912.

C. Verbindungen mit kombiniertem Cyklopropan- und Cyklohexankern.

Derivate des Bicyklo-[0,1,4]-heptans.

1. **Gruppe des Carons (Carangruppe).** *Caron* 913. Konstitution 914. Abbau 915. *Carylamin* 916. *Oxycaron* 917. *Eucarvon* 917. Konstitution 918. *Tetrahydroeucarvylamin* 919. *Tetrahydroeucarveol* 919.

2. Norcaradiëncarbonsäure, $C_7H_7.CO_2H$ 919. Konstitution 920. Bildung 920. Darstellung 920. Amid und Anilid 920. Dibromid und Tetrabromid 920. Oxydative Aufspaltung der Norcaradiëncarbonsäure 921. Übergang in Phenylacetamid 921. *Methyl-3-norcaradiën-2,4-carbonsäureäthylester* 921. Amid der entsprechenden Säure 922. Aufspaltung in m- und p-Tolylessigsäureamid 921.

D. Verbindungen mit kombiniertem Cyklopropan- und Cycloheptankern.

Derivate des Bicyklo-[0,1,5]-oktans 922. *Bicyklo-[0,1,5]-oktandicarbonsäureester* 922.

2. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cyklobutanring.

Derivate des Bicyklo-[1,1,3]-heptans.

A. Die Pinangruppe.

1. Gesättigte Verbindungen 924. *Dihydropinen* 924. *Pinenglykol* oder *Pinandiol-2,3* 925. *Nopinon* 926. *Nopinsäure* 927. *Pinocamphon* 927. Pinocampholensäure 927. *Pinocamphylamin* 927.

2. Gruppe des Pinens 928. *d-Pinen* 928. *l-Pinen* 928. *i-Pinen* 929. Die aus Handelsterpentin erhaltenen Pinene 929. Amerikanisches Terpentinöl 929. Französisches Terpentinöl 930. Andere Komponenten der Terpentinöle 930. Darstellung reiner Pinenfraktionen 930. Abstammung der Terpentinöle 931. Handelswert derselben 931. Konstitution der Pinene 931. Chemisches Verhalten 931, 932. Einwirkung verschiedener Reagenzien auf die Pinene 932. Aldehyd aus Pinen 932. Einwirkung von Luftsauerstoff auf die Pinene 932. Aktiviertes Terpentinöl 933.

Additionsprodukte des Pinens 933. *Pinendibromid* oder *Cyklenbromid* 933. *Tricyklen* oder *Cyklen* 933. *Pinennitrosochlorid* und *-bromid* 934. *Pinennitrosocyanid* 935. *Pinennitrolamine* 935. Pinennitrosit 935.

Substitutionsprodukte des Pinens 935. *Nitrosopinen* 935. Konstitution desselben 936. *Pinylamin* 936. *Aminoterebenthen* 936. *Pinenol* 937. *Pinenon* 937.

B. Gruppe des Cantharidins und Anemonins. Allgemeines 937.

1. Cantharidin 938. Historisches 938. Eigenschaften 939. Konstitution 939. *Cantharidinsäure* 939. Imid und Phenylimid 940. Produkte der Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin 940. *Cantharsäure* 940. Imid, Oximid 941. *Isocantharidin* 941. *Isocantharidinsäure* 941. Konstitution des Isocantharidins und der Isocantharidinsäure 942.

2. Anemonin 942. Anemonen- oder Pulsatillacampher 942. *Isoanemonin* 943. *Anemoninsäure* 943. *Anemonsäure* 944. *Anemonolsäure* 945.

3. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cyklopentanring.

A. Verbindungen mit zwei kombinierten Cyklopentanringen.

Derivate des Bicyklo-[1,2,2]-heptans.

Bicykloheptanon 946.

1. Die Camphan- oder Camphergruppe 946. Nomenklatur 947.

a) Camphan und die Substitutionsprodukte desselben 947. *Camphan* 947. *2-Phenylcamphan* 948.

Substitutionsprodukte des Camphans 948. *Chlor-2-camphan* oder *Pinenhydrochlorid (Bornylchlorid)* 948. Tetrahydropinen 949. Nitrochlor-2-camphan 949. *Brom-2-camphan* oder *Pinenhydrobromid* 949. *Jod-2-camphan* oder *Pinenhydrojodid* 950. *Dichlor-2,2-camphan (Campherdichlorid)* 950. *Brom-2-, Chlor-2-nitrocamphan* und *Jod-2-nitrocamphan* 951. *Nitro-2-camphan* 951. *Nitrocamphan*, sekundäres 952. Pseudonitrocamphan 952. Brom-3-nitro-2-camphan 952. Dibrom-2,3-nitrocamphan 952. Jod-3-nitro-2-camphan 952. *Bornylhydroxylamin* oder *Hydroxylamino-2-camphan* 953.

b) Die Bornylamine 953. *Bornylamin* 954. *Neobornylamin* 954. Bornyl- und Isobornylcarbimid 954. Bornylisocyanid 954.

c) Die Borneole oder Camphanole-2 954. Vorkommen 955. Darstellung 955, 956. α- und β-Camphole 956. d-Bornylmethyl- und -äthyläther 957. r-Borneol 958. *Aminoborneol* 958. Amino-3-chlor-2-camphan 958. *Camphylglykol* 959. *Dehydrocamphylcarbinol* 959. *Camphylcarbinol* 959.

d) Campher und Derivate 960. Vorkommen 960. Synthesen 960, 961. *d-* und *l-Campher* 961. *r-Campher* 962. Campheroxim 963. Campherimin 963.

1. Die Substitutionsprodukte des Camphers. Allgemeines 964. α-, β- π-Derivate 964, 965, 966. *a) Monohalogenderivate des Camphers* 966. α- oder *3-Chlorcampher* 966. *β-Chlorcampher* 966. π-Chlorcampher 967. *α-Bromcampher* 967. *β-Bromcampher* 967. β-Bromcamphersäure 967. *π-Bromcampher* 968. *α-Jodcampher* 968. *b) Dihalogenderivate* 968. *$\alpha\alpha'$-Dichlorcampher* 968. *α-π-Chlorcampher* 969. $\alpha\alpha'$-, $\alpha\beta$- und *$\alpha\pi$-Dibromcampher* 969. *$\alpha\alpha'$-Dijodcampher* 969. *c) Camphersulfonsäuren* 970. *π-Camphersulfonsäure* 970. α-Chlor- und α-Brom-π-camphersulfonsäure 971. *β-Camphersulfonsäure* 972. α-Chlor- und α-Bromcamphersulfonsäure 972. *d) Thioderivate des Camphers* 972. *Thiocampher* und *Thioborneol* 973. *Campher-β-thiol* 974. *e) Nitrocampher und Derivate* 974. *α-Nitrocampher* 975. Anhydrid der Pseudoform 975. Halogennitrocampher 975.

2. Amino- und Oxyderivate des Camphers. *α-Aminocampher* 975. Harnstoff 976. Camphoryl-ψ-semicarbazid 976. Camphorylazoimid 976. *α-Iminocampher* 977. *Diazocampher* 977. *Camphenon* 977. *Azocamphanon* 977. — *Oxycampher* 978. *Campherglykol* 979. *Campherchinon* 979. Monoxim (Isonitrosocampher) 979. Dioxime 980.

3. Methylcampher und Derivate. *Methylcampher* 980. α-Brom-α-methylcampher 980. Methylencampher 980. Brommethylcampher

ncampher 981. Amid, Anilid, Anhydrid, Chlorid 981. 982. Cyanhydrin 982. Camphermethylencarbonsäure *lcampher* 983. *Jodformylcampher* 983. *Camphocarbon-*:er 984. Halogensubstitutionsprodukte 984. Nitril) 985. Halogen- und Oxycyancampher 985. α-Oxy-ıre 986.

lkyl- und Alkylidencampher 986. *Äthylcampher* ır Alkyliden- und Arylalkylcampher 986, 987.

›her und Derivate 987. Bildung 987. Darstellung, . Eigenschaften 988. *Benzoylcampher* 989. Sekundäre :ohole aus α-Bromcampher 989.

onsäure 990.

ivate 990. *Dicampher* und *Dicamphendion* 990. *n* 991. *Dicampherpinakon* 991.

Verbindungen der Camphergruppe 991. *Bornylene* Bornylen 992. d- und l-Bornylxanthogensäuremethyl-*lorcamphen* 993. Äthyl- und Isobutylcamphen 993. *·2-, Oxy-2-bornylen* 994. α- und *β-Chlorcamphensulfon-α-Dichlorcamphen* 995.

des Camphens 995. Allgemeines 995. *Camphen* 995. ɔomere Modifikationen des Camphens 996. Darstellung)98. Brom- und Chlorcamphen 999. Camphennitron-1000. Camphenilnitrit 1000. Dibromid 1001. Hydrobromid und -jodid 1002. *Dihydrocamphen* 1002. *Iso-'amphenglykol* 1004. *Camphenilanaldehyd* 1004. *Camphe-ımphenilansäure* 1004. α-Brom- und Oxycamphenilansäure 5. *Camphenilon* 1005. *Camphenilol* 1006. *Camphenilyl-nilen* 1006. *Methylcamphenilol* 1007.

des Fenchons 1007.

ɜrbindungen 1008. *Fenchylchlorid* 1008. Sekundäres Fenchylchlorid 1009. *Fenchylbromide* 1009. *Tribrom-Fenchylamine* 1010. Derivate 1010.

1011. *D-d-Fenchocamphorol* 1011. *Fenchylalkohole* 1011. 'enchylalkohol 1011. Isocamphenol 1012. *Methylfenchyl-Isofenchylalkohole* 1013.

.d Derivate 1014. *Fenchocamphorone* 1014. D-d- und phoron 1015. *Fenchone* 1015, 1016. *Fenchonitrimin* 1017. *l.*

uren der Fenchongruppe 1017. *Fenchocarbon-α*-Säure 1018. *β*-Säure 1019. *D-l-Oxyfenchensäure* 1019. *:säure* 1020. *D-d-Oxyfenchensäure* 1020.

Verbindungen 1020. *Die Fenchene* 1020. D-l- und 021. *Chlor-* und *Bromfenchen* 1021.

dungen mit einem kombinierten Fünf- und Sechsring.

Gruppe des Spiro-[4,5]-cyklans.

lanon 1022.

2. Gruppe des Bicyklo-[0, 3, 4]-nonans.

A. Die Hydrindengruppe 1024. *Hexahydrohydrinden* 1023.

1. Hydrinden und seine Substitutionsprodukte 1024. *Hydrinden* 1024. Dibrom-1, 2-hydrinden 1024. Dichlor-1, 2-hydrinden 1025. α- und β-Hydrindensulfonsäure 1025.

2. Aminoderivate des Hydrindens 1025. *α-Hydrindamin* 1025. *β-Hydrindamin* 1026. *β-Methyl-α-aminohydrinden* 1026. *Neomethylhydrindamin* 1027.

3. Alkohole des Hydrindens 1027. *Oxy-1-hydrinden* 1027. Hydrindenoxychlorid und -oxybromid 1027. Amino-1-oxy-2-hydrinden 1027. *Hydrindenglykol* 1027.

4. Ketoderivate des Hydrindens 1028. *α-Hydrindon* 1028. Anhydrobishydrindon 1029. *β-Hydrindon* 1030. *Methyl-1-keto-hydrinden* 1031. *αγ-Diketohydrinden* 1031. Isonitrosodiketohydrinden 1031. Halogenderivate des αγ-Diketohydrindens 1032. *Methyl-2-* und *Dimethyl-2, 2-diketohydrinden* 1033. *Acetyl-* und *Benzoyldiketohydrinden* 1033. *αβγ-Triketohydrinden* 1034.

5. Carbonsäuren des Hydrindens 1034. *Hydrinden-2-carbonsäure* 1034. *Methyl-1-hydrindencarbonsäure* 1035.

B. Die Indengruppe 1035. *Inden* 1035. α-Nitrosit 1036. β-Nitroinden 1036. Indenoxalester 1037. Halogenindene 1037. *1-* und *3-Methylinden* 1037. Nitro-2-methyl-3-inden 1038. Halogenindenone 1038, 1039. *Indencarbonsäure-2* 1039. *Methyl-3-indencarbonsäure-2* 1040. Halogenderivate 1040.

3. Gruppe des Bicyklo-[1, 2, 3]-oktans.

Bicyklo-[1, 2, 3]-oktanon-6 1041. *Carbofenchonon* 1042. Kondensationsprodukte aus Bis-1, 5-diketonen vom Typus des Methylenbisacetylacetons 1042.

4. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cyklohexanring.

A. Gruppe des Bicyklo-[0, 4, 4]-dekans.

Dekahydronaphtalin 1043. Mono- und Dichlorid 1044. *Dekahydro-β-naphtol* 1044. *Oktohydronaphtalin* 1045. *Hexahydronaphtalin* 1045.

1. Gruppe des Santonins 1045. Allgemeines 1045. Santonin 1046, 1047. Oxysantonine 1048. *α-, β-, γ-* und *δ-Oxysantonin* 1048. Konstitution des Santonins 1049, 1050, 1051. *Santoninsäure* 1052. *Santoninamin* 1052. *Hyposantonin* und *Hyposantoninsäure* 1052. *Isohyposantonin* und *Isohyposantoninsäure* 1053. Dihydroisosantinsäure und Dihydrosantinsäure 1053. Santinsäure und Isosantinsäure 1053.

Desmotroposantonin, santonige Säure und Analogen 1054. Charakteristik 1054. *Desmotroposantonin* 1054. *Desmotroposantoninsäure* 1055. *Isodesmotroposantonin* und *Isodesmotroposantoninsäure* 1056. *Lävodesmotroposantonin* und *Lävodesmotroposantoninsäure* 1056. *Racemo-desmotroposantonin* 1056. *d-Santonige Säure* 1057. *l-Santonige Säure* 1058. *d-Desmotroposantonige Säure* 1059.

Chromosantonin 1059. Konstitution 1060.

Photosantonsäure und Isophtosantonsäure 1061. *Photosantonsäure* 1061. Photosantonin (Photosantonid) 1061. *Dehydrophotosantonsäuren* 1061. *Isophtosantonsäure* 1062. Konstitution der Photo- und Isophotosantonsäure 1062, 1063. Bishydroxyphotosantonsäure 1063.

Santonsäure und Abkömmlinge 1064. *Santonsäure* 1064. *Santonaminsäureäthylester* 1065. *α*- und *β-Santorsäure* 1066. Konstitution der Santonsäure und der Santorsäuren 1066. *Santoronsäure* 1067. *Ketosantorsäure* 1068. *Santoron* und *Santoren* 1068. *Metasantonsäure* 1068. *Hydrosantonsäure* 1068. *Hydrometasantonin* 1069. *Parasantonsäure* 1070. *Santonid* 1070. *Isosantonsäure* 1070. *Parasantonid* 1070. *α*- und *β-Metasantonin* 1070. *Triketosantonsäure* 1071. *Tribrom-α-santonin* 1071.

2. Tetrahydronaphtalin und Derivate 1071. *Tetrahydronaphtalin* 1071. *Naphtalintetrachlorid* 1072.

Aminoderivate des Tetrahydronaphtalins 1073. Allgemeines 1073. *ac-Tetrahydro-α-naphtylamin* 1073. *ac-Tetrahydro-1, 5-aminonaphtol* 1074. *ac-Tetrahydro-β-naphtylamin* 1074. *ar-Tetrahydro-α-naphtylamin* 1076. *ar-Tetrahydro-β-naphtylamin* 1077. *ac-ar-Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin* 1078. *ar-Tetrahydro-1, 2-naphtylendiamin* 1078. *ar-Tetrahydro-1, 4-naphtylendiamin* 1079.

Oxyderivate des Tetrahydronaphtalins 1079. *ac-Tetrahydro-β-naphtol* 1079. *ar-Tetrahydro-α-* und *-β-naphtol* 1080. *ar-Tetrahydrophtochinon* und *-naphtohydrochinon* 1080. *Tetrahydro-o-naphtylenglykol* 1081. Chlor- und Bromhydrin 1081. Tetrahydronaphtylenoxyd 1081. Alkine daraus 1082. *Tetrahydro-m-naphtylenglykol* 1082. *β-Ketotetrahydronaphtalin* 1082. *Naphtendichlorhydrin* 1083. *Naphtenalkohol* 1083.

Carbonsäuren des Tetrahydronaphtalins 1083. *α*- und *β-Tetrahydronaphtoësäure* 1083. *ar-Tetrahydronaphtalin-α-carbonsäure* 1083. *Tetrahydronaphtalin-β, β-dicarbonsäure* 1084.

Jonen und Iren 1084. *Jonen* 1084. Abbau 1085. *Iren* 1086. Abbauprodukte 1086.

3. Dihydronaphtalin und Derivate 1086. *Dihydronaphtalin* 1086, 1087. *Dihydro-β-naphtol* 1087.

Dihydronaphtalincarbonsäuren 1087. *Labile* und *stabile Dihydro-α-naphtoësäure* 1088. *Labile* und *stabile Dihydro-β-naphtoësäure* 1088. *Di-* und *Tetrahydronaphtalsäure* 1088, 1089.

B. Gruppe des Bicyklo-[1, 3, 3]-nonans.

Allgemeines 1089, 1090. *Methyl-1-bicyklo-[1, 3, 3]-nonan* 1091. *Methyl-1-bicyklo-[1, 3, 3]-nonandiol-5, 7* und *-nonanol-5-on-7* 1091. *Isopropyl-3-methyl-9-bicyklo-[1, 3, 3]-nonan* 1091. *Isopropenyl-3-methyl-9-bicyklo-[1, 3, 3]-nonandiol-5, 7* und *-nonanol-5-on-7* 1092.

Bicyklische Kondensationsprodukte aus Methyl-1- und Dimethyl-1, 5-cyklohexen-1-ylidencyanessigester-3 1092, 1093, 1094.

5. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cykloheptanring.

Derivate des Bicyklo-[0, 4, 5]-undekans.

Pheno-2-ketoheptamethylen oder *Bicykloundekanon-2* 1095. *Pheno-2-aminoheptamethylen* 1095.

6. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cyklooktanring.

Dicyklododekatriën 1097. *Trimethyldicyklododekatriën* 1097.

Vierter Abschnitt.

Tri- und polycyklische Verbindungen.

1. Hydroderivate der höher kondensierten Benzolkohlenwasserstoffe und ihre alicyklischen Anlagerungsprodukte 1098.

a) **Allgemeines** 1098. Übersicht der Hydroderivate der höher kondensierten Benzolkohlenwasserstoffe 1099, 1100.

b) **Hydroderivate des Acenaphtens** 1100. *Perhydroacenaphten* 1100. *Tetrahydroacenaphten* 1101. Dihydroacenaphtendibromid 1101.

c) **Gruppe des Pentanthrens** 1101. *Bromtrioxypentanthren* 1102. *Chlorbrom-, Dibrom-* und *Bromjoddioxypentanthren* 1103. *Bromdioxypentanthren* 1103. *Chlortrioxypentanthren* 1103. *Chlor-* und *Bromdiketopentanthrendicarbonsäureester* 1104.

d) **Naphtindenderivate** 1105. *α-Naphtochinonisoindondicarbonsäureäthylester* 1105. Anhang: *Triscyklotrimethylenbenzol* 1105.

e) **Hydroderivate des Fluorens** 1106. *Okto-, Deka-* und *Perhydrofluoren* 1106.

f) **Hydroderivate des Phenanthrens** 1106.

1. Perhydro-, Dodekahydro- und Dekahydroderivate 1106. *Perhydrophenanthren* 1106.

Fichtelit 1107. Historisches 1107. Konstitution 1108. *Dekahydrofichtelit* oder *Dodekahydroreten* 1108.

Abietinsäure 1108. Sylvinsäure 1109. Darstellung der Abietinsäure 1109. Konstitution 1110.

2. Okto- und Hexahydroderivate 1111. *Oktohydrophenanthren* 1111. *Hexahydrophenanthren* 1111. *1, 3-Diketooktohydrophenanthren* 1111. Carbonsäure desselben 1112.

3. Tetrahydrophenanthren sowie Derivate des Dihydrophenanthrens 1113. *Tetrahydrophenanthren* 1113. *Tetrahydroreten* 1113. *Diphenyldioxy-dihydrophenanthrene* 1113. *α*-Verbindung 1114. Anhydrid 1114. *β*-Verbindung 1114. *Phenanthroxylenphenylaceton* 1115. *Phenyl-1-o-diphenylen-2, 3-cyklopentanon* 1115.

g) **Hydroderivate des Anthracens** 1116. *Perhydroanthracen* 1116. *Oktohydroanthracen* 1116. Halogenderivate 1116. *Hexahydroanthren* 1117. *Dihydro-oxanthranol* 1117. *Hexahydroanthracen* 1117. *Tetrahydroanthracen* 1117. *Anthracenchlorid* und *-bromid* 1118.

Hydroderivate der Anthracencarbonsäuren 1118. *Dihydroanthracen-α-carbonsäure* 1118. *Hexahydro-, Tetrahydro-* und *Dihydroanthracen-β-carbonsäure* 1119.

h) **Hydroderivate des Picens** 1119. *Perhydropicen* 1120. *Eikosihydropicen* 1120.

2. Sesquiterpene, Diterpene und Polyterpene 1120. Allgemeines 1120.

a) **Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$** 1121. Einteilung 1121. Eigenschaften 1121. Olefinische Sesquiterpene 1121.

1. Bicyklische Sesquiterpene 1122. *Cadinen* 1122. Additionsprodukte 1122. *Perhydrocadinen* 1123. *Caryophyllen* 1123. Additionsprodukte 1123. *Caryophylenalkohol* 1124. *Zingiberen* 1124. Additionsprodukte 1124. *Humulen* 1125. *Galipene* 1125. i-, d- und l-Galipen 1125.

2. Tricyklische Sesquiterpene 1125. *Cloven* 1125.

3. Einzelne weniger untersuchte Sesquiterpene 1126. *Cedren* 1126. *Cedrol* oder *Cederncampher* 1126. *Cedron* 1126. *Isocedrol* 1126. *Cubeben* 1127. *Cubebenalkohol* oder *-campher* 1127. *Patschulen* 1127. *Patschulialkohol* oder *Patschulicampher* 1127. *Leden* 1128. *Ledumcampher* 1128. *Santalen* 1128. *Santalole* 1129. *Santalal* 1129. *Guajin* 1130. *Guajol* 1130.

b) **Diterpene** 1130. *Copaiven* 1130. *Colophen* 1131. Andere, nicht näher untersuchte Diterpene 1131.

c) **Triterpene** 1131. *α-* und *β-Amyrin* 1131. *Dextro-α-* und *β-Amyrilen* 1131, 1132. *Lävo-α-Amyrilen* 1132.

d) **Tetraterpene** 1132. *Tetraterebenthen* 1132.

Anhang: **Tricyklodekane** 1132. *α-Tricyklodekan* 1132. *β-Tricyklodekan* 1132. Sterische Formeln für dieselben 1133.

I. Allgemeiner Teil.

a) Definition und Begrenzung des Gebietes.

Das vorliegende Werk behandelt diejenigen organischen Stoffe, welche einen ringförmigen Kohlenstoffkern enthalten und den wesentlichen Charakter der aliphatischen Verbindungen aufweisen. Es gehören hierher die gesättigten Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n}, die **Cycloparaffine** oder **Polymethylene**, sowie deren Derivate, auch diejenigen, welche unter Wasserstoffentziehung ableitbar sind, wenn nämlich bei ihnen die qualitative Natur der ungesättigten Körper der Fettverbindungen beibehalten ist. Das Benzol und seine zahlreichen Abkömmlinge, obwohl cyklisch gebaut und sogar aus einer Untergruppe der Cycloparaffine direkt darstellbar, werden aber nicht berücksichtigt, weil diese „aromatischen" Stoffe einen chemisch abweichenden Grundcharakter besitzen.

Die chemische Natur der Cycloparaffine und ihrer Derivate ist in allen Details mit den Fettverbindungen nicht völlig übereinstimmend. Es sind bei jenen Körpern gewisse, hauptsächlich auf dem abweichenden geometrischen Bau des ringförmigen Kernes beruhende Verschiedenheiten vorhanden, wie dies später ausführlicher dargelegt werden soll; doch bleibt der aliphatische Grundcharakter erhalten. Aus diesem Grunde ist der von Eug. Bamberger [1]) vorgeschlagene Klassenname **„alicyklische Verbindungen"** für jene besonders glücklich gewählt [2]).

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, I, 769 (1889). — [2]) Dagegen sind Bezeichnungen wie „hydroaromatische" und „hydrocyklische" Verbindungen (Krafft, Organische Chemie, 3. Aufl. [1901], S. 395) nicht zweckmäßig. Erstere ist keine genügend umfassende, da die hydroaromatischen Körper in diesem Sinne nur eine Unterabteilung der großen Klasse von alicyklischen Verbindungen darstellen, und andererseits „hydroaromatische" Substanzen bekannt sind, z. B. Piperidin, Pyrrolidin, welche einen heterocyklischen Kern enthalten. Der Name „hydrocyklische Verbindungen" ändert wieder den Sinn der eingebürgerten Klassenbezeichnungen „carbocyklische" und „heterocyklische Verbindungen": die erste Hälfte des Adjektivs bezieht sich nämlich auf die ringbildenden Elemente. „Hydrocyklische" Verbindungen müßten *ex analogia* einen ringförmigen Kern von Wasserstoffatomen enthalten!

b) Homologie, Isomerie und Nomenklatur bei einkernigen alicyklischen Verbindungen.

Ein alicyklischer Kern entsteht, wenn in einer offenen Kette zwei Kohlenstoffatome, welche durch ein oder mehrere Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind, unter direkter Bindung zusammentreten. Entzieht man z. B. dem 1,3-Dibrompropan oder dem 1,5-Dibrompentan die Bromatome durch Metalle, so gelangt man zu Cyklopropan (Trimethylen) bzw. Cyklopentan (Pentamethylen):

$$CH_2Br.CH_2.CH_2Br + 2\,Na = 2\,NaBr + \overset{\text{Cyklopropan}}{\underbrace{CH_2.CH_2.CH_2}};$$

$$CH_2Br.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br + Zn = ZnBr_2 + \overset{\text{Cyklopentan}}{\underbrace{CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2}}.$$

Destilliert man das Calciumsalz der Pimelinsäure, so erhält man ein Derivat des Cyklohexans:

$$\begin{matrix} CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.OCa \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ O \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \end{matrix} = CaCO_3 + \overset{\text{Cyklohexanon}}{\underbrace{CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO}}.$$

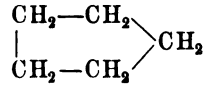
In ähnlicher und anderer Weise lassen sich alicyklische Verbindungen darstellen, welche bis acht Kohlenstoffatome enthalten, doch sind die mit acht Kernatomen nur schwierig darstellbar und bisher wenig untersucht.

Die Verbindungen mit einer bestimmten Gliederzahl im Kern lassen sich nur ausnahmsweise in solche mit einem anderen überführen. Die Zahl der Ringatome erlaubt mithin eine zweckmäßige Einteilung der alicyklischen Stoffe in Gruppen mit drei, vier, fünf, sechs, sieben usw. Ringkernatomen. Als Stammsubstanzen dieser Reihen bieten sich die folgenden gesättigten Kohlenwasserstoffe dar, welche keinen weiteren Kohlenstoff als die Ringkohlenstoffatome enthalten:

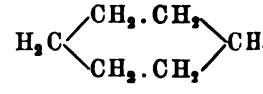
Cyklopropan

Cyklobutan

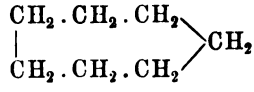
Cyklopentan



Cyklohexan



Cykloheptan

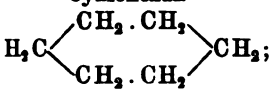


Diese Körper werden häufig auch als Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen und Heptamethylen bezeichnet, weil sie als polymerisiertes Methylen, $—CH_2—$, aufgefaßt

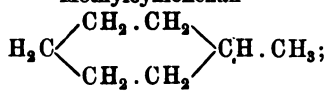
werden können. Die Moleküle der Stammkohlenwasserstoffe bestehen daher aus aneinander gereihten Methylengruppen, welche symmetrisch angeordnet sind.

Durch Ersatz eines Wasserstoffatomes mit Alkyl entstehen homologe Reihen, wie die folgende:

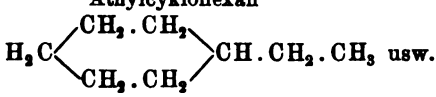
Cyklohexan



Methylcyklohexan

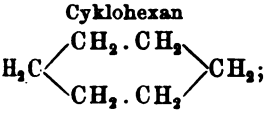


Äthylcyklohexan

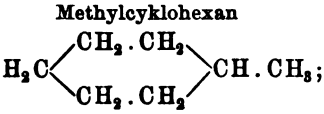


Treten für mehrere Wasserstoffatome in demselben Kerne Methyle ein, so entstehen andere homologe Reihen, z. B.:

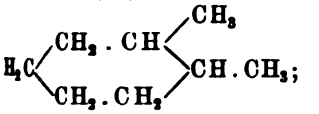
Cyklohexan



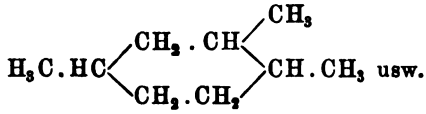
Methylcyklohexan



Dimethylcyklohexan



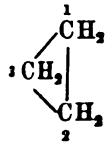
Trimethylcyklohexan



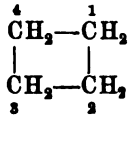
Die Stammsubstanzen selbst sind dagegen in gewöhnlichem Sinne nicht homolog. Um von dem einen Glied einer Reihe zum anderen zu gelangen, ist es nötig, eine Methylengruppe zwischen den Kohlenstoffatomen einzuschieben. Diese Art der Homologie ist aber derjenigen ähnlich, welche z. B. zwischen den Gliedern der Oxalsäurereihe existiert.

Da die Wasserstoffatome der Stammkohlenwasserstoffe symmetrisch angeordnet sind, gibt es von jedem nur ein Monoderivat. Die Anzahl der Disubstitutionsprodukte ist von der Zahl der Ringatome abhängig. Das Cyklopropan z. B. bildet nur zwei, das Cyklobutan und Cyklopentan drei, Cyklohexan und Cykloheptan vier usw. Zur Unterscheidung derselben werden die Ringatome in gewöhnlicher Weise in der Richtung des Uhrzeigers bezeichnet:

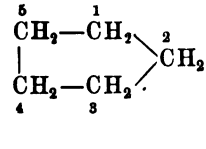
Cyklopropan



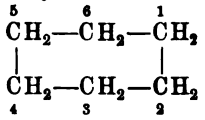
Cyklobutan



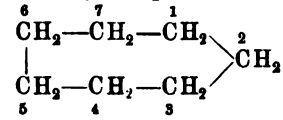
Cyklopentan



Cyklohexan



Cykloheptan

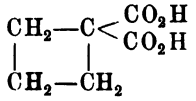


Bei Substituenten verschiedener Größe beginnt, den Genfer Nomenklaturprinzipien nach, „die Numerierung an dem Kohlenstoffatom, mit welchem von den direkt am Kern haftenden Atomen der Seitenketten das Element von kleinstem Atomgewicht verbunden ist"; und „wenn in mehreren Seitengruppen dasselbe Element direkt mit dem Benzolkern verbunden ist, so richtet sich der Anfang der Numerierung bzw. die Reihenfolge in der Aufführung der substituierenden Gruppen nach der steigenden Summe der Atomgewichte der übrigen Elemente, welche in den betreffenden Seitengruppen sich vorfinden[1])".

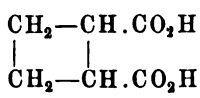
Doch ist zu bemerken, daß man häufig genötigt ist, von der letzteren Regel abzusehen, vornehmlich um Einheitlichkeit in der Nomenklatur zusammengehöriger Verbindungen zu erzielen.

Statt der offiziellen Nomenklatur wird indes auch häufig die ältere Bezeichnungsweise unter Benutzung der eingebürgerten Trivialnamen angewandt. Die drei theoretisch möglichen strukturisomeren Cyklobutandicarbonsäuren werden z. B. auch in folgender Weise bezeichnet:

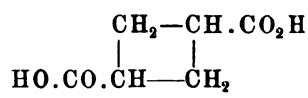
Tetramethylendicarbonsäure-1.1



Tetramethylendicarbonsäure-1.2

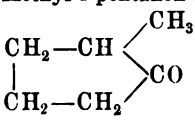


Tetramethylendicarbonsäure-1.3

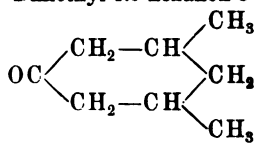


In den meisten Fällen, wie bei Ringketonen, hat die neuere Bezeichnung aus praktischen Gründen allgemeinere Anwendung gefunden, z. B.:

Methyl-1-pentanon-2



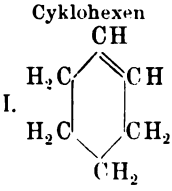
Dimethyl-1.3-hexanon-5



Bei ungesättigten Verbindungen wird an dem Namen statt der Silbe -an die Silbe -en, -diën oder -triën angefügt, je nachdem eine, zwei oder drei Doppelbindungen vorhanden sind, z. B:

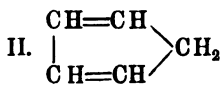
Cyklohexen

I.

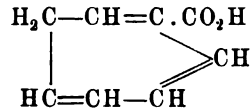


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1625 (1893).

Cyklopentadiën

II. 

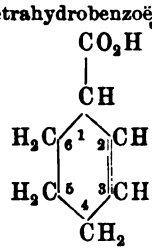
Cykloheptatriëncarbonsäure

III. 

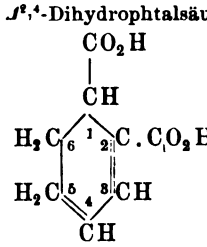
Ausnahmsweise werden für die betreffenden Körper auch ältere Namen angewandt, die ihre Darstellung berücksichtigen. Für die ungesättigten Verbindungen des Hexamethylens, von denen viele durch Hydrierung von Benzolderivaten hervorgegangen sind, kommt diese genetische Bezeichnung zum Ausdruck. Das Cyklohexen z. B. (I. oben) wird dabei auch Tetrahydrobenzol genannt.

Um die Stellung der doppelten Bindung anzugeben, bedient man sich häufig der von Baeyer vorgeschlagenen Nomenklatur, nach welcher das Zeichen Δ dem Namen vorangestellt wird. Man fügt demselben die Ziffern derjenigen Kohlenstoffatome, aus denen die doppelten Bindungen herausgehen, hinzu:

Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure

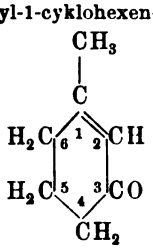


$\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure

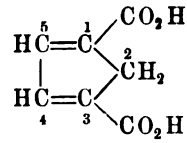


Einfacher und auch in vielen Fällen angewandt ist die Anfügung der die doppelten Bindungen angebenden Ziffer nach der Silbe -en, zum Beispiel:

Methyl-1-cyklohexen-1-on-3



Cyklopentadiën-3,5-dicarbonsäure-1,3.

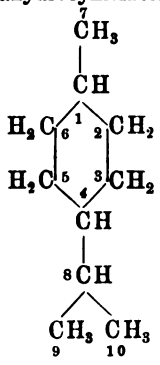


Für die Terpene und ihre zahlreichen Abkömmlinge, welche Derivate des Hexahydrocymols oder 1-Methyl-4-isopropylcyklohexans sind, hat v. Baeyer[1]) die aus folgendem Schema (I.) hervorgehende Numerierung vorgeschlagen. Das Terpineol z. B., für welches die Konstitution II. feststeht, wäre daher Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexen-1-ol-8:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 436 (1894).

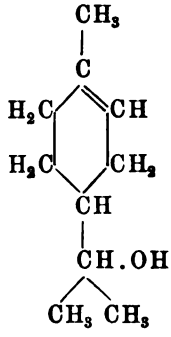
Hexahydrocymolkern

I.



Terpineol

II.



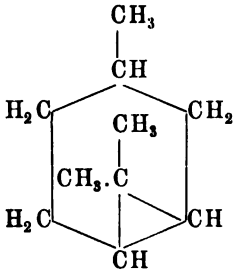
c) Bicyklische Verbindungen der alicyklischen Reihe.

Es gibt eine Menge sowohl natürlich vorkommender, wie künstlich dargestellter Verbindungen, welche zwei Ringkerne mit einem oder mehreren gemeinsamen Kohlenstoffatomen enthalten; ausnahmsweise kennt man sogar drei- und mehrkernige alicyklische Ringsysteme, wie in dem Perhydroanthracen und dem Perhydrophenanthren, $C_{14}H_{24}$.

Zu den bicyklischen Polymethylenverbindungen gehören viele wichtige Stoffe der Terpen- und Camphergruppe, welche Kombinationen des Cyklohexans mit dem Cyklopropan und Cyklobutan bzw. von zwei Cyklopentanringen sind. Sie können als Derivate der folgenden drei gesättigten Stammkörper aufgefaßt werden.

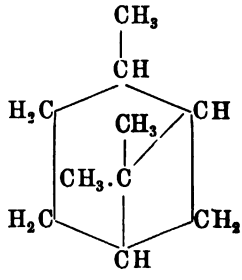
Caran

I.



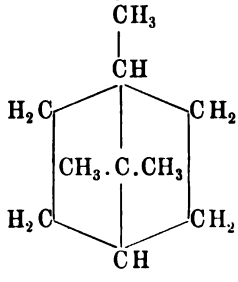
Pinan

II.



Camphan

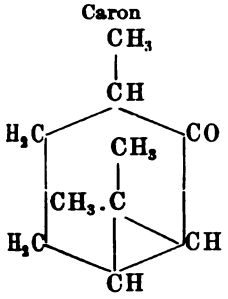
III.



Von I. leiten sich die Verbindungen der Carongruppe, von II. die der Pinengruppe und von III. die der Camphergruppe ab. Da auch diese Verbindungen vom Hexahydrocymol abgeleitet werden können, mit dem Unterschiede, daß das tertiäre Kohlenstoffatom der Isopropylgruppe nochmals mit einem Ringatom des Hexamethylenkerns verbunden ist, könnte die Numerierung der Kohlenstoffatome in derselben Weise erfolgen, wie v. Baeyer für die einkernigen Hexahydrocymolderivate (siehe oben) vorgeschlagen hat. Demnach käme z. B. dem Caron (I.) die Bezeichnung Caranon-2, dem Campher (II.) der Name Camphanon-2 zu; der α-Bromcampher (III.) wäre Brom-3-camphanon-2, die Camphersulfonsäure (IV.) Camphanon-2-sulfonsäure-9 usw.

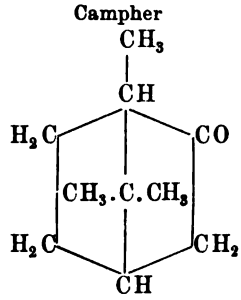
Caron

I.

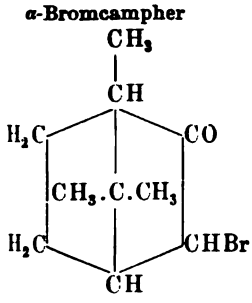


Campher

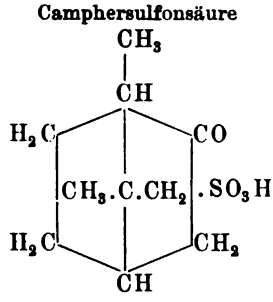
II.



α-Bromcampher



Camphersulfonsäure



Die Systematik und Nomenklatur bicyklischer Systeme, worüber sonst umfassende Vorschläge von M. Richter[1]) und A. v. Baeyer[2]) vorliegen, werden später im zweiten Abschnitte des speziellen Teiles ausführlicher behandelt.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 586 (1896). — [2]) Ibid. **33**, 3771 (1900).

A. Theoretische Entwickelung der Chemie der alicyklischen Verbindungen.

1. Ältere Beobachtungen über alicyklische Verbindungen.

Von den Körpern der alicyklischen Klasse werden viele von der Natur in großer Menge erzeugt; daher haben derartige Substanzen schon frühzeitig die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt. Meistens werden aber in den älteren Schriften nicht die reinen Substanzen, sondern ihre natürlich auftretenden Gemische mit anderen Körpern genannt, wie das Terpentinöl und andere ätherische Öle, sowie die an Cycloparaffinen (Naphtenen) mehr oder weniger reichen Erdöle.

Schon der griechische Naturforscher und Arzt Dioscorides Pedanios, welcher im ersten Jahrhundert unserer Zeitrechnung lebte, berichtet über die Gewinnung des Terpentinöles in folgender Weise: „Auch entsteht das Harzöl aus dem Harze, indem das Wasserartige desselben (des Harzes) abgesondert wird; dieses schwimmt obenauf, wie die Molke der Milch und wird abgesondert, während des Kochens des Harzes, indem reine Wolle darüber gehängt wird, welche, wenn sie von dem aufsteigenden Dunste durchnäßt wird, in ein Gefäß ausgedrückt wird; und dies geschieht, so lange das Harz kocht.“ Dasselbe berichtet Plinius: „*E pice fit, quod pissinum appellant, quum coquitur, velleribus supra halitum ejus expansis, atque ita expressis; . . . color oleo fulvus*[1]).“ Nach Ausbildung der Destillation wurde das Terpentin öfters in reinem Zustande dargestellt und von mehreren Gelehrten beschrieben. Noch im 16. Jahrhundert wurde es als eine dem Weingeist ähnliche Substanz betrachtet. Libavius nennt es *spiritus therebenthinae*, N. Lemery *esprit de therebentine;* der letztere hebt indes hervor, dieser Geist sei eigentlich „*une huile aetherée*“.

Andere ätherische Öle waren seit dem 13. Jahrhundert bekannt. Besonders die Anhänger von Paracelsus stellten bei ihren Bemühungen, aus den Pflanzen die „Quintessenz“ auszuziehen[2]), viele von denselben dar. Schon im 17. Jahrhundert nahm man wahr, daß aus vielen äthe-

[1]) Kopp, Geschichte d. Chemie 4, 392. — [2]) Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. org. Chem. 2, 1140.

rischen Ölen bei längerem Stehen ein kristallinischer Körper abgeschieden wird. Er wurde früher als ein Salz, später von Neumann als Campher betrachtet, bis andere Forscher, wie Brown (1725) und Geoffroy (1727), gegen diese Behauptung auftraten und das aus ätherischen Ölen anschießende Stearopten als flüchtiges Salz (z. B. *sal volatile Thymi*) auffaßten[1]).

Auch das Erdöl wurde frühzeitig erwähnt. Nach Herodotus komme es auf der Insel Zante vor, werde Pissasphaltum genannt und zum Balsamieren gebraucht. Plutarch erwähnt einen brennenden Steinölsee von Ekbatana und Dioscorides sowie Plinius, daß Erdöl für Beleuchtung anwendbar sei.

Der mit brennenden Gasen gesättigte Boden in Baku am Kaspischen Meere machte diese Gegend schon vor Hunderten von Jahren zu einem Sammlungsplatz für die Feueranbeter. Mit der Zeit ist eine Menge von neuen Fundstätten für das Erdöl entdeckt worden. Die technische Ausbeutung desselben und wissenschaftliche Untersuchung der Naphta wurde erst in späterer Zeit begonnen.

Die ersten in reinem Zustande dargestellten alicyklischen Verbindungen dürften Campher und das damit verwandte Borneol gewesen sein. Diese Körper scheinen den alten Griechen und Römern unbekannt gewesen zu sein. Erst im 5. Jahrhundert wurde der Campher von Aetius aus Amido in Mesopotamien unter dem Namen Caphura (Campher, arabisch Káfúr, wahrscheinlich vom Sanskrit, Kapūra, weiß, hergeleitet) erwähnt und als geschätztes Arzneimittel angepriesen. Der damals bekannte Stoff dürfte indes, da er aus dem Lande Kaïsur, unserem heutigen Sumatra, stammte, Borneol gewesen sein. Neben Moschus, Ambra und Sandelholz fand er sich unter den Schätzen, welche der Kalif Omar im Jahre 636 bei der Plünderung des Sassanidenpalastes in Madain am Tigris erbeutete. Später wurde es als kostbares Geschenk erwähnt, das indische Fürsten an die Herrscher Chinas sandten[2]).

Der gewöhnliche Campher kam durch die Araber nach Europa und wurde in einem aus dem 11. Jahrhundert herrührenden medizinischen Werke des arabischen Arztes Abn Dschafar Achmed, welches Synesius[3]) von Konstantinopel ins Griechische übersetzt hat, unter den gangbaren Arzneimitteln genannt. Unter dem Namen Ganphora wurde er im 12. Jahrhundert auch von der heiligen Hildegard erwähnt. Der italienische Reisende Marco Polo (1254 bis 1324) kannte beide Arten von Campher. Der von Kaïsur wäre kostbarer und würde mit Gold abgewogen, der chinesische dagegen billiger und im Südosten dieses Landes aus dem Campherbaum erhältlich. Trotzdem gingen die

[1]) Kopp, Geschichte d. Chemie 4, 395. — [2]) Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. organ. Chem. 2, 1155. — [3]) Synesius, *De febribus*, Editio Bernardi, S. 58 u. 240 (1749); vgl. Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle, S. 27 (1899).

Ansichten über den Ursprung des Camphers längere Zeit auseinander, und erst viel später wurde seine vegetabilische Natur erkannt. Agricola (1490 bis 1555) hielt ihn für ein Erdharz bzw. ein daraus sublimiertes Produkt; „der Behauptung einiger, daß derselbe eine Art Harz oder Gummi eines Baumes sei, widersprechen die Ansichten, daß zu seiner Darstellung Wärme angewandt wurde, denn mittels dieser ziehe man nicht aus den Pflanzen die edlen Bestandteile, sondern aus den Fossilien". Über ihren Ursprung berichtet Garcia de Orta 1653, daß nur der chinesische Campher nach Europa käme, da der von Sumatra und Borneo hundertmal teurer sei. Etwas später machte Kämpfer, der 1690 bis 1692 in Japan lebte, abermals auf die Verschiedenheit der beiden Campher aufmerksam.

Der Campher wurde frühzeitig der Einwirkung verschiedener Agenzien unterzogen. Schon Libavius spricht in seiner Schrift „Alchymia" (1595) von der Auflösung des Camphers in Salpetersäure. Kosegarten[1]) gelangte (1785), als er dem Körper durch wiederholte Behandlung mit Salpetersäure sein Phlogiston zu entziehen versuchte, zu einer eigentümlichen Säure, welche später Camphersäure genannt wurde, die der Oxalsäure zwar ähnlich, aber davon doch deutlich verschieden war. Dörfurth erklärte später (1793) die Säure mit als Benzoësäure identisch. Buillon-Lagrange wies aber 1797 ihre Eigentümlichkeit nach, und dies wurde von Buchholz (1809) bestätigt. Die Zusammensetzung des Camphers wurde durch Analysen von Dumas, sowie Blanchet und Sell zu $C_{10}H_{16}O$, die der Camphersäure von Malaguti, Laurent und Liebig zu $C_{10}H_{16}O_4$ festgestellt. Ihre Bildung aus jenem findet daher nach der Gleichung statt:

$$C_{10}H_{16}O + 3\,O = C_{10}H_{16}O_4.$$

Eine für die Ermittelung des inneren Baues des Camphermoleküles wichtige Entdeckung war die vermittelst Phosphorpentoxyd bewirkte Überführung desselben in Cymol seitens Dumas. Die Feststellung der Konstitution des Abbauproduktes erfolgte allerdings erst viel später (1873). Auch sonst fallen andere wichtige Arbeiten über den Campher in die zweite Hälfte des 19. Jahrhunderts, wie die Feststellung der Beziehungen zwischen Campher und Borneol (Berthelot), ferner die Entdeckung der Camphoronsäure und Camphansäure, sowie der Substitutionsprodukte des Camphers.

Eine eingehendere Untersuchung der Hauptbestandteile der ätherischen Öle, der Terpene, begann eigentlich erst, nachdem die organische Elementaranalyse zu einer allgemeineren Anwendung gelangt war. Die Zusammensetzung des Terpentinöles wurde 1833 von Dumas[2]), und fast gleichzeitig von Blanchet und Sell[3]) zu $C_{10}H_{16}$ bestimmt. Nach der Entwickelung der fraktionierten Destillation gelang es auch,

[1]) *Dissertatio de Camphora et partibus, quae eam constituunt.* — [2]) Ann. Chim. phys. [2] 50, 225 (1832). — [3]) Berzelius, Årsberättelse **1834**, 306.

aus anderen ätherischen Ölen reine und konstant siedende Anteile abzuscheiden, welche nach derselben Formel $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzt waren. Da nicht nur der Siedepunkt derselben ungleich war, sondern auch verschiedene Fraktionen das polarisierte Licht in wechselnder Weise drehten, zeigten sie sich häufig isomer. Sogar ein und dasselbe ätherische Öl konnte mehrere isomere Kohlenwasserstoffe enthalten.

Die Additionsfähigkeit der Terpene mit Säuren, Halogenen usw. wurde von diesem Zeitpunkte an genauer untersucht. Den ersten wohlcharakterierten Körper dieser Art hatte Kindt schon im Jahre 1803 dadurch erhalten, daß er auf Terpentinöl Chlorwasserstoff einwirken ließ; wegen der leichten Flüchtigkeit und des campherähnlichen Geruches nannte er diesen festen Körper künstlichen Campher. Die Zusammensetzung desselben wurde von Blanchet und Sell zu $C_{10}H_{16}.HCl$ festgestellt. Ein weiteres festes Umwandlungsprodukt (Terpinhydrat) hatte Geoffroy schon 1727 in altem Terpentinöl beobachtet. Blanchet und Sell[1]) sowie Dumas und Peligot[2]) zeigten, daß diesem sogenannten Terpentinölcampher die Formel $C_{10}H_{22}O_3$ bzw. $C_{10}H_{22}O_3 + aq.$ zukommt. Nach Wiggers[3]) ließ sich dieses Hydrat des Terpentinöls in beliebigen Mengen durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf das Öl in Gegenwart von Alkohol darstellen. Die wasserfreie Verbindung $C_{10}H_{20}O_2$ wurde später von Berzelius Terpin genannt.

Bei einer erneuten Untersuchung der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Terpentinöl fanden Souberan und Capitaine[4]), daß hierbei zwei verschiedene Additionsprodukte von gleicher Zusammensetzung $C_{10}H_{16}.HCl$ entstehen. Das eine stellte den bekannten künstlichen Campher dar, das andere war flüssig. Hieraus schlossen sie, daß in dem Öle zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe enthalten seien, welche auch optisch unterschieden werden konnten. Deville[5]) gab dem Kohlenwasserstoff, dessen Chlorwasserstoffverbindung flüssig blieb, der also anscheinend dem heutigen Dipenten entspricht, den Namen Tereben, während der dem festen Additionsprodukte entsprechende Kohlenwasserstoff den Namen Camphen erhielt. Von Deville rührt der erste Nachweis darüber her, daß die isomeren Kohlenwasserstoffe verschiedener ätherischer Öle bald mit einem, bald mit zwei Molekülen Chlorwasserstoff zusammentreten können. Von dem Tereben zeigte er, daß es zwei Additionsprodukte, $C_{10}H_{16}.HCl$ und $C_{10}H_{16}.2HCl$, bilden konnte.

Auch die Oxydationsprodukte, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Terpentinöl entstehen, wurden von Deville untersucht. Aus denselben isolierte Cailliot[6]) die Terephtalsäure sowie die Terpentinsäure, $C_7H_{10}O_4$, welche, früher von Bromeis[7])

[1]) Ann. Chem. Pharm. **6**, 267 (1833). — [2]) Ibid. **14**, 75 (1835). — [3]) Ibid. **33**, 358 (1840); **57**, 247 (1846); vgl. Deville, ibid. **37**, 176 (1841). — [4]) Ibid. **34**, 311 (1840). — [5]) Ibid. **37**, 176 (1841). — [6]) Ibid. **64**, 376 (1848). — [7]) Ibid. **37**, 297 (1841).

entdeckt, von Rabourdain näher untersucht und als Terebinsäure bezeichnet wurde.

Die von Sobrero[1]) 1851 aufgefundene kristallinische Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$, welche unter der Einwirkung des Lichtes durch den Luftsauerstoff auf feuchtes Terpentinöl entsteht und später Sobrerol genannt worden ist, hat theoretisches Interesse, weil sie zur Aufklärung der Konstitution des Pinens beigetragen hat.

Die von Berthelot im folgenden Jahre begonnenen Untersuchungen sind in mancher Hinsicht bemerkenswert. Er zeigte[2]), daß das Terpentinöl unter bestimmten Bedingungen zwei Moleküle Chlorwasserstoff aufzunehmen vermag, unter Bildung der Verbindung $C_{10}H_{16}.2\,HCl$. Ferner läßt sich dem künstlichen Campher der addierte Chlorwasserstoff entziehen, wobei ein fester Kohlenwasserstoff, das Camphen, entsteht[3]). Da man später lehrte, daß letzteres durch Oxydation in den Campher überführbar ist, so wurden die beiden Körperklassen nahe miteinander verknüpft. Von besonderem theoretischem Interesse sind die von Berthelot[4]) entwickelten Anschauungen über die Beziehungen zwischen dem Terpentinöl und den aus seinen Chlorwasserstoffverbindungen entstehenden Kohlenwasserstoffen. Unter diesen wurden folgende genannt und näher charakterisiert:

1. Terebenthen, der Hauptanteil des ätherischen Öles von *Pinus maritima*; es ist linksdrehend und bildet die Verbindungen $C_{10}H_{16}.HCl$ und $C_{10}H_{16}.2\,HCl$.

2. Australen, in dem Terpentin von *Pinus australis*, gleicht dem Terebenthen, ist aber rechtsdrehend. .

3. Tereben, ölig, entspricht dem Kohlenwasserstoff von Deville (siehe oben), ist inaktiv und hat denselben Siedepunkt 160 bis 161° wie die beiden Kohlenwasserstoffe 1 und 2.

4. Terecamphen ist fest und wird aus dem Monohydrochlorid des Terebenthens erhalten; linksdrehend.

5. Austracamphen, aus dem Australen in ähnlicher Weise entstehend, dreht nach rechts.

6. Inaktives Camphen.

Alle Camphene treten mit nur einem Molekül Chlorwasserstoff zusammen.

Diese Resultate führten Berthelot zu wichtigen Schlüssen. Daraus, daß das Terecamphen mit dem ursprünglichen Terebenthen isomer ist, zog er den Schluß, daß die molekulare Anordnung des Terbenthenhydrochlorids mit dem des Terebenthens nicht identisch ist, wohl aber mit dem des Terecamphens. Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ könnte als Ausgangspunkt für folgende Reihen aufgefaßt werden:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 80, 106 (1851). — [2]) Ibid. 84, 350 (1852). — [3]) Ibid. 110, 367 (1859). — [4]) Ibid. Suppl. 2, 226 (1862).

1. einer einatomigen, der Campholreihe (Monochlorhydrat, $C_{10}H_{16}HCl$, Camphene, $C_{10}H_{16}$, Campholalkohole, $C_{10}H_{18}.OH$);

2. einer zweiatomigen, der Terpilreihe (Hydrochloride, Terpilen, Hydrate $C_{10}H_{20}O_2$).

Jede dieser beiden Reihen bildet eine größere Gruppe, welche sich wieder in sekundäre Reihen (Australen, Terebenthen usw.) teilt, deren parallele und isomere Glieder sich zu je zweien entsprechen; jede hat als Typus einen inaktiven Kohlenwasserstoff, nämlich in der ersten Gruppe das Camphen, in der zweiten das Terpilen.

Nachdem Barbier[1]) 1872 gefunden hatte, daß das Terpinhydrat bei der Behandlung mit Brom und durch Einwirkung von Kali auf das entstandene Produkt in Cymol übergeht, wurde das Terpentinöl von Kekulé[2]), welcher es direkter durch Einwirkung von Jod in Cymol überführte, als ein Dihydrocymol aufgefaßt; es enthielt also eine unvollständig hydrierte Kette des Benzols, mit welcher Methyl und Isopropyl verbunden ist. Auf den Vorschlag Kekulés[3]) hin wurden die natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ Terpene genannt.

Unter den späteren Arbeiten der älteren Periode, welche zur Aufklärung des durch die häufigen Isomerien verworrenen Gebietes der Terpene gedient haben, sind ferner die von Tilden[4]) besonders erwähnenswert. Seiner Ansicht nach lassen sich die Terpene in zwei Klassen teilen, von denen die der einen gegen 156°, die der zweiten bei 176° sieden. Außerdem lassen sie sich durch ihr Additionsvermögen für Halogenwasserstoff, Halogene und Nitrosylchlorid, mit welchen sie gut charakterisierte Verbindungen eingehen, unterscheiden. Die der ersten Klasse, wozu das Terpentinöl gehört, nehmen nur ein Molekül Chlorwasserstoff auf. Ist der Kohlenwasserstoff feucht, so entsteht daneben das Dihydrochlorid, $C_{10}H_{16}.2HCl$, welches aber kein primäres Reaktionsprodukt ist, da es auch aus den höher siedenden Terpenen der zweiten Klasse entsteht. Unter diesen nennt er das Citren aus Citronenöl, das Hesperiden aus Orangenöl, das Bergamen aus Bergamottenöl, das Carven aus Kümmelöl sowie die Terpene aus Fichtennadelöl und aus der Harzessenz. Dagegen bildet das von Alterberg[5]) im schwedischen und russischen Terpentinöl aufgefundene Sylvestren ein Dihydrochlorid, welches von denen der genannten Terpene verschieden ist.

Eine ähnliche Klassifizierung der Terpene stammt von Armstrong[6]) her.

Die genaue Charakterisierung der Terpene, welche die Erkennung ihrer Konstitution anbahnte, verdanken wir doch erst den wichtigen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 215 (1872). — [2]) Ibid. 6, 439 (1873); vgl. Oppenheimer, ibid. 5, 97 (1872). — [3]) Lehrb. d. org. Chem. 2, 464. — [4]) Journ. Chem. Soc. 31, 554 (1879); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 549 (1875); 12, 1131 (1879). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 1202 (1877). — [6]) Ibid. 11, 1698 (1878).

und ausgedehnten Untersuchungen Wallachs, dessen erste Arbeit vom Jahre 1884 über diesen Gegenstand zu ungefähr jenem Zeitpunkt erschien, von welchem an die eigentliche Entwickelung der Chemie der alicyklischen Verbindungen beginnt. Aus diesem Grunde sollen die Arbeiten Wallachs und anderer Forscher, welche das Gebiet der Terpene aufgeklärt haben, in einem späteren Kapitel besprochen werden.

Die ersten Arbeiten über die alicyklischen Verbindungen der Erdöle erschienen um die Mitte des vorigen Jahrhunderts. Da sie aber nur diagnostischer Natur waren, sollen auch sie erst später, zusammen mit den nach 1880 ausgeführten, wichtigeren Untersuchungen über die Naphtene, der alicyklischen Hauptbestandteile vieler Erdöle, berücksichtigt werden.

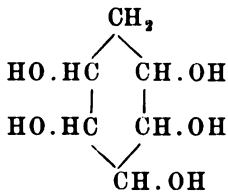
Dagegen sei hier einiger einzelner, zum Teil frühzeitig entdeckter alicyklischer Verbindungen gedacht, die teils in der Natur vorkommen, teils synthetisch dargestellt worden sind.

Oben wurde angegeben, daß die Abscheidung fester Körper, „flüchtiger Salze" in vielen ätherischen Ölen beobachtet wurde. Von diesen Stearoptenen haben sich das schon im Jahre 1771 von Gaubius in dem Öle von *Mentha piperita* vorkommende Menthol[1]), $C_{10}H_{19}.OH$, sowie das gleichzeitig von Völckel[2]) und Gerhardt in Gemeinschaft mit Cahours[3]) im Fenchel- und Kümmelöl entdeckte Carvol, $C_{10}H_{14}O$, als alicyklisch gezeigt. Ersteres wurde längere Zeit für Japancampher gehalten, bis seine Zusammensetzung von Blanchet und Sell[4]) sowie von Dumas[5]) festgestellt wurde; seine Natur als Alkohol wurde von Oppenheim erkannt. Das Carvol hat dagegen die Eigenschaften eines Ketons, indem es ein Oxim und ein Phenylhydrazon bildet (Goldschmidt[6]). Mit Natrium und Alkohol geht es in den entsprechenden Alkohol, $C_{10}H_{15}.OH$, über (Leuckart[7]), eine Angabe, die sich später als irrig zeigte (vgl. das Carvol).

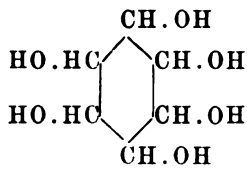
Die Chinasäure, welche sich später als ein Derivat des Cyklohexans und zwar als Tetraoxycyklohexancarbonsäure, $C_6H_7(OH)_4.CO_2H$, herausgestellt hat, wurde zum erstenmal von Hofmann[8]) im Jahre 1790 aus den bei der Mazeration von Chinarinden entstehenden Kalksalzen abgeschieden. Der Körper wurde später (1806) von Vauquelin[9]) von neuem entdeckt. Im Jahre 1849 isolierte Braconnot[10]) aus den Eicheln den Quercit, welchem die Formel eines Cyklohexanpentols

---

[1]) Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. org. Chem. 2, 1194. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 35, 308 (1840); 85, 246 (1853). — [3]) Ibid. 35, 309 (1840). — [4]) Ibid. 6, 293 (1833). — [5]) Ibid. 6, 252 (1833). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1729, 2220 (1885); 20, 486 (1887). — [7]) Ibid. 20, 114 (1884). — [8]) Crells Annalen 2, 314 (1790). — [9]) Ann. chim. phys. 59, 162 (1806). — [10]) Ibid. [3] 27, 392 (1849); Dessaignes, Ann. Chem. Pharm. 81, 103 (1852).



zukommt. Im folgenden Jahre fand Scheerer[1]) in der Muskelflüssigkeit den Inosit oder Cyklohexanhexol:



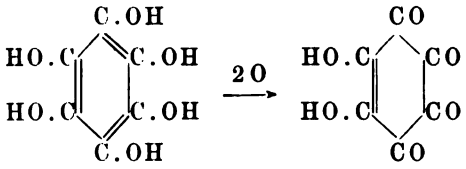
Derselbe Körper wurde später auch als Produkt der Lebenstätigkeit der Pflanzen aufgefunden[2]). Außer in der von Scheerer beobachteten optisch inaktiven Modifikation tritt der Inosit auch in zwei aktiven Formen auf. Die Entdeckung dieser und vieler anderer in der Natur erzeugten alicyklischen Verbindungen gehört doch einer späteren Zeit an, weshalb dieselben ausführlicher im speziellen Teil behandelt werden sollen.

Eine totale Synthese eines alicyklischen Körpers findet unter Vermittelung des Brunnerschen Verfahrens für die Kaliumdarstellung statt. Aus der dabei entstehenden, schon von Berzelius und Wöhler beobachteten schwarzen Masse, welche das sogenannte, auch durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf erwärmtes Kalium darstellbare Kohlenoxydkalium $(COK)_n$ enthält (Brodie[3]), erhielt Gmelin[4]) auf Zusatz von Wasser eine gelbe Lösung, worin das Kaliumsalz einer eigentümlichen, von ihm Krokonsäure (*κρόκον*, Saffran) genannten Verbindung vorhanden war. Ungelöst blieb dabei ein kochenilleroter Körper, der von Heller[5]) als das Kaliumsalz einer zweiten Säure, der Rhodizonsäure, erkannt wurde. Die Krokonsäure ist ein Oxydations- und Spaltungsprodukt der Rhodizonsäure und liefert nach Weil[6]) bei weiterer Oxydation die Leukonsäure. Durch eine spätere Untersuchung von Nietzki und Benckiser[7]) ist es sehr wahrscheinlich geworden, daß das Kohlenoxydkalium die Kaliumverbindung des Hexaoxybenzols, $C_6(OH)_6$, ist, und ferner bewiesen, daß die Rhodizonsäure, $C_6H_2O_6$, noch den Sechsring enthält. Dieser geht aber unter Einwirkung zugesetzten Alkalis in die Krokonsäure, $C_5H_2O_5$, über, eventuell unter intermediärer

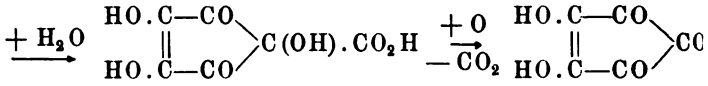
[1]) Ann. Chem. Pharm. **73**, 322 (1850). — [2]) Vohl, ibid. **99**, 125 (1856); **101**, 50 (1857); **105**, 330 (1858). — [3]) Liebig, ibid. **11**, 182 (1834); Brodie, ibid. **113**, 358 (1860). — [4]) Ibid. **37**, 58 (1841). — [5]) Journ. prakt. Chem. **12**, 193 (1837). — [6]) Ann. Chem. Pharm. **118**, 187 (1861). — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 499 (1885); **19**, 293, 772 (1886).

Bildung einer Trioxycyklopentandioncarbonsäure (Zincke[1]). Die I konsäure ist schließlich von Nietzki und Benckiser als Cyklopen pentanon, C_5O_5, charakterisiert worden. Die genannten Umwandlu könnten in folgender Weise formuliert werden:

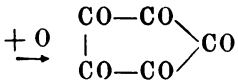
Hexaoxybenzol → Rhodizonsäure



Trioxycyklopentandioncarbonsäure → Krokonsäure



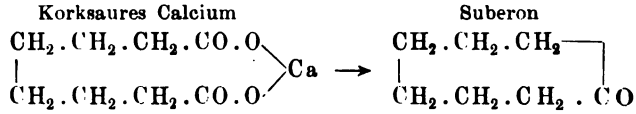
Leukonsäure



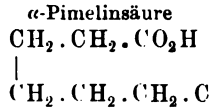
In den alicyklischen Umwandlungsprodukten des Kohlenoxydka liegen daher sowohl gesättigte wie ungesättigte Derivate des S und Fünfringes vor. Ihre Bildung findet, wie bei den allerm älteren Synthesen von alicyklischen Körpern, unter Vermittelung zuerst gebildeten Benzolderivates statt.

Eine Ausnahme bildet allerdings das Suberon, welches 183(Boussingault[2]) durch die bekannte Synthese aus Korksäure d stellt wurde. Nach späteren Untersuchungen enthält die Verbin den Cycloheptanring, da es nach Dale und Schorlemmer[3] α-Pimelinsäure oxydiert wird:

Korksaures Calcium → Suberon



α-Pimelinsäure



Die Konstitution der letzteren Säure ist durch die Synthese bew Die Suberonbildung stellt das erstere Beispiel der später so wi gewordenen Synthese von Ketoderivaten der Cycloparaffine dar auch S. 2).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 1267 (1887), Fußnote. — [2]) Ann. (Pharm. 19, 308 (1836). — [3]) Ibid. 199, 147 (1879); Ber. d. deutsch. chem 7, 806 (1874).

Dagegen beruht die Bildung der folgenden alicyklischen Körper auf einer Addition an Benzolverbindungen.

Im Jahre 1835 machten Mitscherlich[1]) und gleichzeitig Peligot[2]) und Laurent[3]) die Beobachtung, daß, wenn man Chlor im Sonnenlicht auf Benzoldämpfe einwirken läßt, unter Addition das sogenannte Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, entsteht. Dieses wird durch alkoholisches Kali glatt in symmetrisches Trichlorbenzol übergeführt; Zink reduziert es in alkoholischer Lösung zu Benzol. Es stellt demnach Hexachlorcyklohexan dar. Ähnlich entsteht aus Brom und Benzol Hexabromcyklohexan (Mitscherlich[4]). Beim Zusammenbringen von Benzol mit wässeriger unterchloriger Säure wird fernerhin Benzoltrichlorhydrin, $C_6H_6Cl_3(OH)_3$ (Carius[5]), gebildet. Dieses wird von stark verdünnten Alkalien teilweise in das entsprechende Glykol, die Phenose, $C_6H_6(OH)_6$, verwandelt, welche mit Inosit isomer ist und demnach ein Cyklohexanhexol darstellt.

2. Ältere Arbeiten über die Hydrierung von Benzolverbindungen.

Die Addition von nascierendem Wasserstoff an Benzolverbindungen wurde schon früh beobachtet. Diese Arbeiten bilden den Übergang zu der jetzigen Epoche der Entwickelung unserer Anschauungen über die alicyklischen Verbindungen. Sie werden deshalb getrennt von den über die oben erwähnten Additionsprodukte des Benzols behandelt, was sich auch aus dem Grunde empfiehlt, daß sie die ersten Versuche zur Erklärung der Konstitution der dabei entstehenden Körper enthalten.

Kolbe[6]) hatte im Jahre 1861 beobachtet, daß Benzoësäure in saurer Lösung rasch reduziert wird. Die Untersuchung wurde von Herrmann[7]) weitergeführt. Er ließ Natriumamalgam unter Erwärmen auf eine konzentrierte, wässerige Lösung von Benzoësäure einwirken, die er durch Chlorwasserstoff stets sauer hielt. Dabei entstand, neben neutralen Körpern, eine baldrianähnlich riechende, ölige Säure, die Benzoleïnsäure von der Zusammensetzung $C_7H_{10}O_2$. Ihre Salze erwiesen sich als leicht zu denen der Benzoësäure oxydierbar. Eine ähnliche, wahrscheinlich identische Säure hat Robert Otto[8]) kurz darauf durch Hydrierung von Hippursäure und hydrolytischer Spaltung des primär gebildeten Produktes sowie ferner durch Reduktion der Benzoylglykolsäure erhalten. Er erwähnt auch die Bildung einer wasserstoffärmeren Säure, $C_7H_8O_2$, die beim Umkristallisieren des Calciumsalzes der ersteren Säure entsteht. Nach einer späteren Untersuchung von Aschan[9]) liegt in der Benzoleïnsäure eine Tetrahydrobenzoësäure vor,

[1]) Pogg. Ann. **35**, 370 (1835). — [2]) Ann. Chim. Phys. [2] **56**, 66 (1834). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **23**, 68 (1837). — [4]) Ibid. **16**, 173 (1835). — [5]) Ibid. **136**, 328 (1865); **140**, 322 (1866). — [6]) Ibid. **118**, 122 (1861). — [7]) Ibid. **132**, 75 (1864). — [8]) Ibid. **134**, 303 (1865); **145**, 350 (1868). — [9]) Ibid. **271**, 231 (1892).

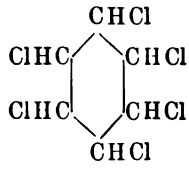
während wohl die letztere Säure ein Gemenge von dieser und von Benzolsäure ist.

1866 entdeckte Born[1]) bei der Behandlung von Phtalsäure mit Natriumamalgam die Hydrophtalsäure, $C_8H_8O_4$, welche von Gräbe[2]) näher untersucht wurde. 1867 beobachtete Mohs[3]) die Addition von Wasserstoff an Terephtalsäure, und Baeyer[4]) studierte 1870 die Hydrierung der Mellitsäure, welche sechs Wasserstoffatome aufzunehmen vermag, unter Bildung zweier isomerer Säuren, $C_6H_6(CO_2H)_6$, die leicht in Benzolderivate zurückverwandelt werden können.

Die Additionsprodukte der aromatischen Körper wurden von der Mehrzahl der älteren Chemiker als molekulare Verbindungen aufgefaßt, und demgemäß z. B. das Benzolhexachlorid als eine Anlagerung von sechs Atomen Chlor an Benzol, $C_6H_6 . Cl_6$, oder von drei Molekülen Chlorwasserstoff an Trichlorbenzol, $C_6H_3Cl_3 . 3HCl$, bezeichnet, welche Anschauung mit der leichten Rückverwandlung in Benzolverbindungen übereinstimmte. Ausnahmsweise machte sich die Ansicht geltend, daß jene Körper Fettverbindungen seien, welche Annahme indes diese Rückbildung unerklärt ließ. Eine Theorie, welche die Vorteile beider Anschauungen vereinigte, ohne ihre Nachteile zu besitzen, wurde von Gräbe[5]) gegeben. Den wesentlichen Inhalt seiner Ansicht findet man in folgenden Sätzen:

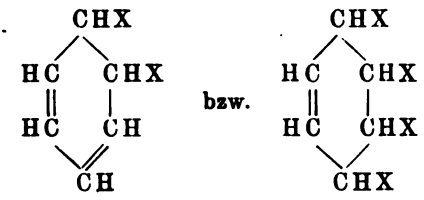
„Nimmt man an, daß für die aromatischen Verbindungen der geschlossene Ring das wesentlichste ist, und daß in den Additionsprodukten diese ringförmige Bindung erhalten bleibt, indem durch den Hinzutritt von zwei, vier oder sechs Verwandtschaftseinheiten zum aromatischen Kern nur die doppelte Bindung von ebensoviel Kohlenstoffatomen in die einfache übergeführt wird, so kann möglicherweise derhalb der leichte Übergang der Additionsprodukte in Körper vom Benzoltypus erfolgen, weil bei dieser ringförmigen Bindung von sechs Kohlenstoffatomen die Art der Lagerung der letzteren, wie sie nach Kekulé im Benzol anzunehmen ist, einen stabileren Charakter trägt, als die weniger innige der Additionsprodukte. Hiermit steht auch im Einklang, daß es bis jetzt nicht gelungen ist, mehr wie sechs Valenzen zum Benzol zu addieren, während doch acht erforderlich sind, um die doppelte Bindung und die ringförmige Schließung zu lösen."

Nach Gräbe besitzt also das Benzolhexachlorid die Formel:



[1]) Zeitschr. f. Chemie 2, 199 (1866). — [2]) Gräbe und Born, Ann. Chem. Pharm. 142, 330 (1867). — [3]) Zeitschr. f. Chemie 3, 68 (1867). — [4]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 15, 43 (1870). — [5]) Ibid. 142, 333 (1867); 146, 66 (1868).

während einem Di- und Tetraadditionsprodukt die Konstitution



zukäme.

Fast gleichzeitig hatte Berthelot[1]) mitgeteilt, daß die Benzolkohlenwasserstoffe durch rauchende Jodwasserstoffsäure nicht nur sechs Wasserstoffatome aufzunehmen vermögen, sondern auch zuletzt durch weitere Aufnahme von Wasserstoff in Glieder der Paraffinreihe übergehen. Aus Benzol erhielt er dabei Hexan. Baeyer[2]) wiederholte unter Anwendung von Jodphosphonium als hydrierendes Agens diese Versuche. Beim Benzol fand sogar bei 350° keine Reduktion statt, auch Toluol nahm bei 310 bis 350° nur zwei Atome Wasserstoff auf, bei Xylol wurden bei 280 bis 320° vier Atome aufgenommen; nur Mesitylen ging nach mehrtägigem, zuletzt bis auf 320° gesteigertem Erhitzen in Hexahydromesitylen über. Letzteres enthält noch den sechsgliedrigen Kohlenstoffkern, da es bei längerem, gelindem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure „bis zum letzten Tropfen" in Trinitromesitylen übergeht[3]). Dagegen gelang es in keinem Falle, die Hydrierung bis zu einem Kohlenwasserstoff der Methanreihe zu treiben.

Zum selben Resultate gelangte 1877 Wreden[4]). Er hatte einige Jahre früher[5]) vergebens den Paraffinkohlenwasserstoff C_8H_{18} durch Reduktion der Camphersäure darzustellen versucht; die Reaktion blieb bei dem Kohlenwasserstoff C_8H_{16}, welchen er als Hexahydroisoxylol auffaßte, stehen. Auch aus Benzol, Toluol, m-Xylol und Cymol erhielt er nur die entsprechenden Hexahydroverbindungen. Als Reduktionsmittel wurde eine bei 0° gesättigte Jodwasserstoffsäure in Gegenwart einer geringen Menge amorphen Phosphors angewandt und eine Temperatur von 280° eingehalten. Berthelots Angabe über die Bildung von Paraffinen schien demnach irrtümlich gewesen zu sein. Derselbe hat in einer späteren Publikation[6]) seine Angaben dahin modifiziert, daß bei mehrmaliger Behandlung des Benzols mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure bei 280° schließlich ein bei 68,5 bis 70° siedendes Produkt entsteht, welches ein Gemisch von Hexahydrobenzol, C_6H_{12}, mit einem

[1]) Bull. soc. chim. [2] 7, 53 (1867); 9, 8 (1868). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 155, 266 (1870). — [3]) Loc. cit. S. 275; M. Konowalow, welcher diesen Versuch wiederholte, erhielt dagegen nennenswerte Mengen von Trinitromesitylen nicht (Wischin, Die Naphtene, S. 12, Braunschweig 1901). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 187, 153 (1877); Journ. russ. phys.-chem. Ges. 9, 242 (1877). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 1379 (1873). — [6]) Bull. soc. chim. [2] 28, 497 (1877).

Kohlenwasserstoff C_6H_{14} darstellt. Sonst ist es keinem anderen Forscher gelungen, die Hydrierung über die erstere Stufe hinaus zu treiben.

In betreff der Konstitution der erhaltenen Kohlenwasserstoffe schließt sich Wreden der Ansicht von Gräbe an, indem er annimmt, daß die ringförmige Anordnung der sechs Ringkohlenstoffatome erhalten bleibt. Er stützt sich dabei auf die Beobachtung, daß sich die erhaltenen Hydroprodukte durch Salpetersäure in Nitroderivate der entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe rückverwandeln lassen. Die Angabe hat sich später als ungenau erwiesen; die angebliche Bildung dieser Nitroverbindungen beruht wahrscheinlich auf der Gegenwart von unverändertem Ausgangsmaterial in den erhaltenen Hydroprodukten.

Wreden stellt folgende, mit dem von Baeyer erhaltenen Hexahydromesitylen vervollständigte homologe Reihe der „Hexahydrobenzole" auf:

	Siedepunkt Grad	Spezifisches Gewicht bei 100°
C_6H_{12}	69	0,76
C_7H_{14}	97	0,772
C_8H_{16}	118	0,781
C_9H_{18}	135 — 136	(0,79 [1])
$C_{10}H_{20}$	153 — 158	0,802 [2])

Obwohl diese Angaben Wredens von anderen Forschern teilweise als ungenau erwiesen worden sind, so haben seine Arbeiten doch ein unverkennbares theoretisches Interesse, da sie die erste homologe Reihe von Kohlenwasserstoffen der Cycloparaffinreihe brachten. Wir werden auf diesen Punkt bei der Besprechung der Konstitution der Naphtene zurückkommen. Vorgreifend sei nur bemerkt, daß die „Hexahydrobenzole" Wredens mit den Kohlenwasserstoffen der Cyclohexanreihe nicht identisch sind, da bei der Hydrierung eine Umlagerung des Sechsringes in den Fünfring stattfindet.

3. Die Synthese alicyklischer Verbindungen seitens Freund und Perkin jr.

Bis vor etwa zwanzig Jahren war es üblich, die organischen Körper in die beiden großen Klassen Fettverbindungen und aromatische Verbindungen einzuteilen. Der abweichende chemische Charakter der letzteren wurde auf die ringförmige Anordnung der Kernatome zurückgeführt. Die oben genannten Additionsprodukte der Benzolverbindungen und andere damals bekannte alicyklische Stoffe wurden zu der aro-

[1]) Die Zahl ist durch Interpolation erhalten. — [2]) Da dieser Kohlenwasserstoff durch Hydrierung von Naphtalin dargestellt wurde, liegt in ihm kein wahres Homologe zu den anderen Gliedern vor.

matischen Reihe gerechnet, obwohl mehrere Reaktionen bekannt waren, welche weit mehr für ihre Zusammengehörigkeit mit den offenkettigen Methanderivaten sprachen. So z. B. das Verhalten des Hexachlor- und Hexabrombenzols zum alkoholischen Kali, welches eine Abspaltung von Halogenwasserstoff leicht bewirkt, oder des Benzoltrichlorhydrins, bei welchem ein Ersatz des Chlors gegen Hydroxyl schon durch sehr verdünntes Alkali erfolgt. Auch die meistens stark hervortretende Additionsfähigkeit der Terpene, deren cyklische Natur, wie erwähnt, durch ihre Zusammengehörigkeit mit dem Cymol frühzeitig erkannt worden war, wurde bei der Systematik nicht gebührend berücksichtigt.

Auf Grund dieser Zweiteilung der organischen Chemie war die Ansicht allgemein verbreitet, daß es nicht möglich sei, ringförmige Kohlenstoffkerne mit weniger als sechs Ringatomen darzustellen; die Versuche, alicyklische Verbindungen synthetisch zu gewinnen, waren aus demselben Grunde auf additionelle Reaktionen bei Benzolkörpern beschränkt.

Von grundlegender Bedeutung war daher die von Freund[1]) im Jahre 1882 gemachte Beobachtung, daß Trimethylenbromid durch Einwirkung von Natrium in einen Kohlenwasserstoff übergeht, in welchem gemäß folgender Gleichung:

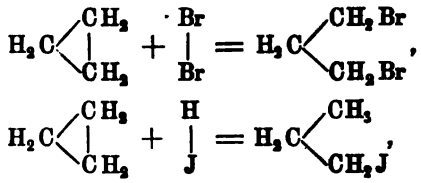
$$H_2C\begin{cases}CH_2Br\\CH_2Br\end{cases} + \begin{matrix}Na\\Na\end{matrix} = H_2C\begin{cases}CH_2\\|\\CH_2\end{cases} + 2\,NaBr$$

ein Ringkern von drei Kohlenstoffatomen angenommen werden mußte. Frühere Versuche in dieser Richtung von Reboul[2]) hatten den erwünschten Erfolg nicht gehabt. Freund versetzte trockenes Trimethylenbromid mit Natriumstückchen und erhitzte die Flüssigkeit bis auf ihren Siedepunkt. Das entweichende Gas war mit leuchtender Flamme brennbar und zeigte einen dem gewöhnlichen Propylen und Butylen ähnlichen Geruch. Gegen Brom verhielt es sich anders als Propylen. Während letzteres beim Durchleiten durch Brom von demselben leicht und vollständig unter Bildung von Propylenbromid, $CH_3 . CHBr . CH_2Br$, absorbiert wird, wirkte das aus Trimethylenbromid erhaltene Gas anscheinend gar nicht darauf ein. Erst nach mehrmaligem Durchleiten durch überschüssiges Brom entstand eine zur Untersuchung genügende Menge eines Dibromids, welches sich mit dem als Ausgangsmaterial angewandten Trimethylenbromid identisch erwies.

Gegen höchst konzentrierte Jodwasserstoffsäure zeigte sich das Gas bei weitem nicht so indifferent, indem es fast ebenso leicht wie gewöhnliches Propylen in Reaktion trat. Das erhaltene Produkt war primäres Propyljodid, während Propylen unter denselben Umständen Isopropyljodid liefert. Auch hierdurch war also die Isomerie

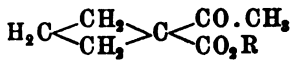
[1]) Monatsh. f. Chem. 3, 625 (1882). — [2]) Compt. rend. 78, 1775 (1874)

der beiden Kohlenwasserstoffe sicher festgestellt worden. Da die Bildung von Trimethylenbromid und primärem Propyljodid nur durch Aufspaltung eines ringförmigen Kernes erklärlich wird, im Sinne der Gleichungen:

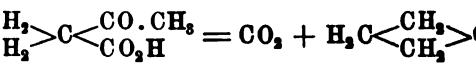


so war dadurch die Konstitution des neuen Kohlenwasserstoffs, welcher von Freund Trimethylen genannt wurde, erwiesen.

Dieser Synthese folgten bald andere, welche zur Bildung von alicyklischen Ketonen und Säuren führten. W. H. Perkin jr. ließ[1]) Trimethylenbromid auf Natracetessigester einwirken und erhielt dabei einen Ester, welchem er die Konstitution

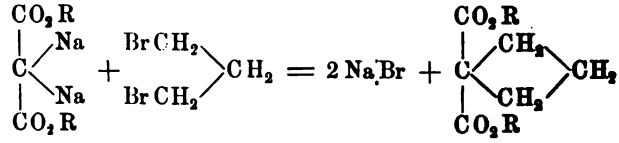


beilegte. In einer späteren Publikation[2]) zeigte er, daß die daraus durch Verseifen erhaltene Säure, die Acetotetramethylencarbonsäure, leicht Kohlendioxyd abgibt, unter Bildung eines Ketons, des Acetotetramethylens:



was mit ihrer Natur als β-Ketonsäure übereinstimmte. Aus Natriumbenzoylessigester erhielt er ähnlich den Ester der Benzoyltetramethylencarbonsäure, welche analog in Kohlendioxyd und Benzoyltetramethylen zerfiel. Letzteres erwies sich bei gewöhnlicher Temperatur gegen Brom indifferent. Es stellte demnach eine gesättigte Verbindung dar und müßte folglich einen Kohlenstoffringkern enthalten.

Ferner gelang es ihm, aus Malonsäureester, zwei Molekülen Natriumäthylat und Trimethylenbromid den nach der Gleichung



entstehenden Ester der Tetramethylendicarbonsäure darzustellen. Nach dem Verseifen stellt letztere eine feste Substanz dar, welche beim Er-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 208 (1883). — [2]) Ibid. 16, 1781 (1883).

hitzen über den Schmelzpunkt Kohlendioxyd abgibt, unter Bildung der Cyklobutanmonocarbonsäure:

$$H_2C<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} = CO_2 + H_2C<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH.CO_2H.$$

Die Konstition der obigen Cyklobutanverbindungen wurde in folgender Weise bewiesen. Die aus Acet- bzw. Benzoylacetessigester entstehenden Verbindungen zeigten sich mit den entsprechenden Allylderivaten nicht identisch, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

a) Siedepunkte.

In der Cyklobutanreihe	Grad	In der Allylreihe	Grad
Ester der Acetyltetramethylencarbonsäure .	223—225	Allylacetessigester . . .	206
Acetyltetramethylen . .	109—110	Allylaceton	128—130
Benzoyltetramethylen . .	258—260	Allylacetophenon	235—238
Tetramethylendicarbonsäureester	223—225	Allylmalonsäureester . .	219—221
Tetramethylencarbonsäure	193—195	Allylessigsäure	183

b) Schmelzpunkte.

Benzoyltetramethylencarbonsäureester	59—60	Allylbenzoylessigester . .	flüssig
Benzoyltetramethylencarbonsäure	142—144	Allylbenzoylessigsäure .	122—125
Tetramethylendicarbonsäure	154—156	Allylmalonsäure	103

Die vom Acet- und Benzoylessigester abgeleiteten Verbindungen zeigten ferner beim Verseifen, selbst beim Erhitzen mit konzentriertem Alkali auf 150°, große Beständigkeit. Dagegen zerfällt der Allylacetessigester schon beim Kochen mit verdünnten Alkalien in Allylessigsäure, Aceton und Kohlensäure. Ähnlich entsteht aus Allylbenzoylessigester mit Kali Benzoësäure, während Benzoyltetramethylencarbonsäure unangegriffen bleibt. Schließlich addieren die Allylverbindungen sogleich zwei Atome Brom, wogegen die Körper des Tetramethylentypus bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen werden.

Bei der Einwirkung von Äthylenbromid auf Acet- und Benzoylessigester erhielt Perkin jr.[1]) analoge Produkte, welche als Derivate des Trimethylens aufzufassen waren. Inzwischen hatten auch Fittig und Roeder[2]) die Reaktion zwischen Äthylenbromid und Malonsäure-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2136 (1883). — [2]) Ibid. 16, 372, 2592 (1883); Ann. Chem. Pharm. 227, 13, 25 (1885); vgl. ferner: Fittig und Marburg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 3414 (1885).

ester studiert. Sie gelangten dabei zu dem Säureester $C_3H_4(CO_2C_2H_5)_2$, dessen Bildung sie in folgender Weise interpretierten:

$$BrCH_2.CH_2.Br + NaHC<^{CO_2R}_{CO_2R} = Br.CH_2.CH_2.CH<^{CO_2R}_{CO_2R} + NaBr;$$

$$Br\,CH_2.CH_2.CH<^{CO_2R}_{CO_2R} = CH_2:CH.CH<^{CO_2R}_{CO_2R} + HBr.$$

Auch die dem Ester entsprechende freie Säure, welche demnach Vinylmalonsäure, $CH_2:CH.CH(CO_2H)_2$, wäre, wurde dargestellt. Sie nahm leicht Bromwasserstoff auf unter Bildung einer wohlcharakterisierten Bromäthylmalonsäure, welche mit siedendem Wasser glatt in Butyrolaktoncarbonsäure überging:

Vinylmalonsäure

$$CH_2:CH.CH<^{CO_2H}_{CO_2H} + HBr \longrightarrow CH_2Br.CH_2.CH<^{CO_2H}_{CO_2H}$$

Bromäthylmalonsäure

$$\xrightarrow{-HBr} \begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH.CO_2H \\ |\qquad\qquad| \\ O\text{———}CO \end{array}$$

Butyrolaktoncarbonsäure

Aus der Vinylmalonsäure wurde durch Kohlendioxydabspaltung die einbasische Vinylessigsäure erhalten, $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$, welche also nach Fittig und Roeder als mit Crotonsäure isomer aufgefaßt wurde.

Gleichzeitig war auch Perkin jr.[1]) mit dem Studium derselben Reaktion beschäftigt, doch faßte er ihren Verlauf anders auf:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} + Na_2C<^{CO_2R}_{CO_2R} = \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}>C<^{CO_2R}_{CO_2R} + 2\,NaBr.$$

Die obenerwähnte Vinylmalonsäure wäre demnach Cyklopropandicarbonsäure, die Vinylessigsäure Cyklopropancarbonsäure. Dementsprechend reagiert keine von beiden mit Brom in der Kälte, erst beim Erwärmen tritt Entfärbung unter Bromwasserstoffentwickelung ein. Die von Fittig und Roeder beobachtete Addition von Bromwasserstoff wäre auf die Unbeständigkeit des Trimethylenringes zurückzuführen und der von Freund vermittelst Jodwasserstoff bewirkten Aufspaltung des Trimethylens analog. Um die Einwände Fittigs[2]) gegen diese Auffassung zu entkräften, zeigte Perkin, daß der mit Natriumäthylat versetzte Trimethylendicarbonsäureester mit Benzylchlorid bzw. Äthyljodid nicht reagiert, was sonst bei allen monoalkylsubstituierten Malonsäureestern, zu denen derselbe nach Fittigs Ansicht

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 54 (1884); 18, 1734 (1885); 19, 1049 (1886). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 227, 25 (1885).

gehört, beobachtet worden war. In der Tat spricht das ganze Verhalten der genannten Verbindungen mehr für ihre cyklische Natur. Endgültig wurde letztere erst im Jahre 1899 bewiesen, als es J. Wislicenus[1]) sowie Fichter und Krafft[2]) gelang, die wahre Vinylmalonsäure darzustellen, die sich mit der Trimethylencarbonsäure als nicht identisch erwies.

Später hat V. H. Perkin jr. noch andere Cykloparaffincarbonsäuren synthetisch dargestellt. Aus dem als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureester nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} RO.CO \\ RO.CO \end{matrix}\!\!>\!CHNa + BrCH_2.CH_2.CH_2Br + NaHC\!<\!\begin{matrix} CO_2R \\ CO_2R \end{matrix}$$
$$= \begin{matrix} RO.CO \\ RO.CO \end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH\!<\!\begin{matrix} CO_2R \\ CO_2R \end{matrix} + 2\,NaBr$$

entstehenden Pentan-ω,ω-tetracarbonsäureester erhielt er, nach Überführung desselben in die Dinatriumverbindung, vermittelst Jod oder Brom die Pentamethylentetracarbonsäureester:

$$H_2C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_2.CNa\!<\!\begin{matrix} CO.OR \\ CO.OR \end{matrix} \\ CH_2.CNa\!<\!\begin{matrix} CO.OR \\ CO.OR \end{matrix} \end{matrix} + J_2 = H_2C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_2.C\!<\!\begin{matrix} CO.OR \\ CO.OR \end{matrix} \\ CH_2.C\!<\!\begin{matrix} CO.OR \\ CO.OR \end{matrix} \end{matrix} + 2\,NaJ.$$

Nach dem Verseifen des Esters spaltet die freie Tetracarbonsäure beim Erhitzen 2 Mol. Kohlendioxyd ab, unter Bildung der Pentamethylen-1.2-dicarbonsäure[3]).

Zusammen mit mehreren Schülern gelang es Perkin, einige andere Cykloparaffincarbonsäuren darzustellen, die in dem speziellen Teil beschrieben werden sollen. Hier mag nur noch erwähnt werden, daß er in Gemeinschaft mit Colman[4]) durch Einwirkung von 1,4-Dibrompentan auf Natriummalonsäureester und Natriumacetessigester den 1-Methylpentamethylen-2,2-dicarbonsäureester und den 2-Acetyl-1-methyl-pentamethylen-2-carbonsäureester darstellte, welche nach dem Verseifen und der Abspaltung von Kohlendioxyd 1-Methylpentamethylen-2-carbonsäure (1) und 1-Methylpentamethylenmethylketon (2) lieferten:

$$H_2C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_2\!-\!CH.CH_3 \\ | \\ CH_2\!-\!C(CO_2H)_2 \end{matrix} = CO_2 + H_2C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_2\!-\!CH.CH_3 \\ | \\ CH_2\!-\!CH.CO_2H \end{matrix} \quad (1);$$

$$H_2C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_2\!-\!CH.CH_3 \\ | \quad\quad | \\ CH_2\!-\!C \quad CO.CH_3 \\ \quad\quad\quad\; CO_2H \end{matrix} = CO_2 + H_2C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_2.CH.CH_3 \\ | \\ CH_2.CH.CO.CH_3 \end{matrix} \quad (2).$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2047 (1899). — [2]) Ibid. **32**, 2799 (1899). — [3]) Ibid. **18**, 3246 (1885); **35**, 2105 (1902). — [4]) Ibid. **21**, 739 (1888); Journ. chem. Soc. **53**, 194, 199 (1888).

Es gelingt wohl, vermittelst der wichtigen Methode von Perkin jun. Derivate des Cyklopropans, Cyklobutans, Cyklopentans und Cyklohexans nicht aber Abkömmlinge des Cykloheptans[1]), welche nur unter außerordentlicher Schwierigkeit entstehen, darzustellen.

4. v. Baeyers Spannungstheorie.

Von einem sehr wichtigen Einfluß auf die Entwickelung der alicyklischen Chemie war eine 1885 von Adolf v. Baeyer publizierte Abhandlung[2]), betitelt „Theorie der Ringschließung und der doppelten Bindung". Baeyer war damals mit einer Untersuchung über verschiedene Derivate des Acetylens und Diacetylens beschäftigt und hatte dabei Gelegenheit, die große Neigung derselben zum Explodieren zu beobachten. Er erklärte diese Eigenschaft durch die Annahme, daß bei dem Übergang des acetylenförmig gebundenen Kohlenstoffes in gewöhnliche Kohle viel Wärme frei wird. Der Versuch, die Ursache dieser Erscheinung klarzulegen, führte ihn zu Spekulationen über die Natur der Ringbindung, der doppelten und dreifachen Bindung.

Die Ringbindung ist nach ihm diejenige Erscheinung, welche am meisten über die räumliche Anordnung der Atome Auskunft gibt. Wenn sich eine Kette von fünf oder sechs Gliedern sehr leicht, eine von weniger oder mehr Gliedern schwierig oder auch gar nicht schließen läßt, so müssen dafür offenbar räumliche Gründe vorhanden sein. Um diesen Tatsachen Rechnung zu tragen, stellte er, im Anschluß an die Theorie von van 't Hoff und Le Bel, folgende zwei Sätze auf:

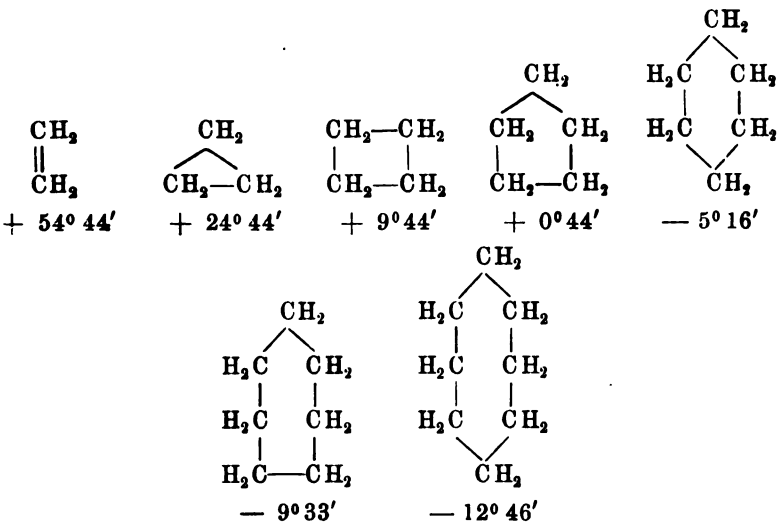
„Die vier Valenzen des Kohlenstoffs wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der (als Kohlenstoffatom gedachten) Kugel mit den Tetraëderecken (des Monocarbonidsystems) verbinden, und welche miteinander einen Winkel von 109° 28′ machen.

Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Größe der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat."

Macht man an der Hand geeigneter Modelle den Versuch, eine größere Anzahl von Kohlenstoffatomen ohne Zwang, d. h. in der Richtung der Tetraëderachsen oder der Drähte des Modelles zu verbinden, so erhält man entweder eine Zickzacklinie, oder einen aus fünf Atomen bestehenden Ring, da der Winkel des regelmäßigen Fünfecks 108° nur sehr wenig von dem Winkel 109° 28′ abweicht, den die Valenzrichtungen miteinander bilden. Bei der Herstellung eines größeren oder kleineren Ringes muß man die Drähte verbiegen, d. h. es tritt im Sinne des zweiten Satzes eine Spannung ein.

[1]) Freer und Perkin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 738 (1888). — [2]) Ibid. 18, 2277 (1885); vgl. auch ibid. 23, 1275 (1890).

Als den einfachsten aus mehreren Methylengruppen bestehenden Ring betrachtet v. Baeyer das Äthylen, welches als Dimethylen aufgefaßt werden kann. Zur Herstellung der darin vorkommenden doppelten Bindung müssen die beiden Achsen soweit gebogen werden, bis sie parallel sind, d. h. eine jede Achse muß um $^1/_2$ 109° 28′ = 54° 44′ von ihrer Ruhelage abgelenkt werden. Beim Trimethylen beträgt der Winkel, den die Achsen miteinander bilden, 60°, die Ablenkung einer jeden ist daher $^1/_2$ (109° 28′ — 60°) = 24° 44′; beim Tetramethylen $^1/_2$ (109° 28′ — 90°) = 9° 44′; beim Pentamethylen, entsprechend dem Winkel des regelmäßigen Fünfecks von 108°, $^1/_2$ (109° 28′ — 108°) = 0° 44′; beim Hexamethylen $^1/_2$ (109° 28′ — 120°) = —5° 16′, d. h. die Achsen müssen um je 5° auseinander gebogen werden. Wir können hinzufügen, daß derselbe Winkel für Heptamethylen, von welchem zur Zeit der Aufstellung der Spannungstheorie kein Derivat sicher bekannt war, $^1/_2$ (109° 28′ — 128° 34′) = —9° 33′ beträgt, für Oktomethylen $^1/_2$ (109° 32′ — 135°) = — 12° 46′, vorausgesetzt, daß die Ringkohlenstoffatome sämtlich in einer Ebene liegen. Folgende Zusammenstellung gibt über diese Verhältnisse eine klare Vorstellung:

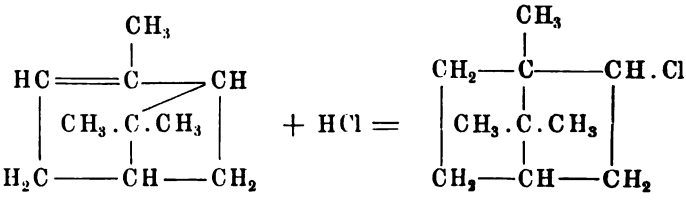


v. Baeyer hebt nun hervor, daß das Dimethylen in der Tat der lockerste Ring ist, welcher von Bromwasserstoff, Brom und sogar von Jod gesprengt wird, das Trimethylen wird nur von Bromwasserstoff, aber nicht durch Brom (in der Kälte) aufgelöst, das Tetramethylen und Hexamethylen endlich sind nicht oder sehr schwer zu sprengen.

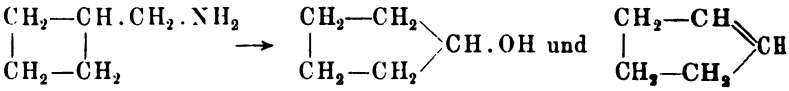
Spätere Untersuchungen haben gelehrt, daß die scharfsinnige Hypothese v. Baeyers sich in allem Wesentlichen gut bewährt hat. Außerdem wirkte sie auf die synthetische Ausarbeitung des alicyk-

lischen Gebietes anregend und fruchtbringend, weshalb ihr in der Geschichte des letzteren ein hervorragender Platz zukommt.

Die durch die Spannungstheorie vorgesehene größte Stabilität des Pentamethylenringes ist durch eine Unzahl von Beobachtungen bestätigt worden, wie wir in den folgenden Kapiteln sehen werden. Seine Aufspaltung findet im allgemeinen nur unter Oxydation statt. Unter Zufuhr von Wärme gehen sogar die Kohlenwasserstoffe der Cyklohexan- und Cykloheptanreihe in die der Cyklopentanreihe über, und wenn der Hexamethylenkern mit Sauerstoff beladen ist, findet die Umlagerung sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur statt (siehe folgendes Kapitel). Bei der Besprechung der Terpene sind mehrere Fälle beschrieben worden, in denen der dicyklisch gebundene Kohlenstoffring des Tetramethylens die Neigung zeigt, in den Fünfring überzugehen, z. B. bei der Verwandlung des Pinens in Bornylchlorid (Pinenhydrochlorid[1]):



In geeigneten Fällen findet dies auch bei monocyklischen Gebilden statt. So fanden Demjanow und Lutschinow[2]), daß das Tetramethylenmethylamin, bei der Einwirkung von salpetriger Säure, teilweise in Cyklopentanol und Cyklopenten



übergeht.

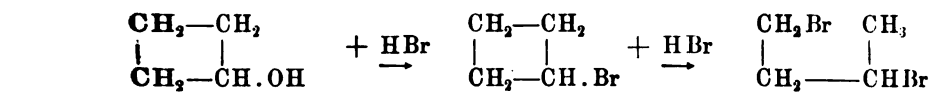
Dagegen ist eine Verwandlung des Fünfringes in einen Tri- und Tetramethylenring niemals, in den Hexamethylenring selten beobachtet worden. Der Übergang von Naphtenen der Cyklopentanreihe in bromierte Benzole durch Brom und Aluminiumbromid seitens Markownikows gehört nicht hierher, da in dem sechsgliedrigen Benzol ganz andere Spannungsverhältnisse als in dem gesättigten Cyklohexanring (siehe unten) vorhanden sind.

Bei den gesättigten Verbindungen der Cyklopentan- und Cyklohexanreihe findet, in Übereinstimmung mit der Spannungstheorie, niemals Ringspaltung durch Halogen oder Halogenwasserstoff statt, sofern nicht eine Oxydation gleichzeitig mit eintritt oder die Bindung durch Anhäufung von Sauerstoffatomen an dem alicyklischen Kern gelockert ist.

---

[1]) Wagner und Brickner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2302 (1899). — [2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 26 (1903).

Dagegen ist in der Reihe des Cyklobutans (Tetramethylens) eine solche Aufspaltung später beobachtet worden, und zwar schon durch Bromwasserstoff. Der Tetramethylenalkohol (Cyklobutanol) geht nämlich beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure teilweise in 1.3-Dibrombutan über (Perkin jr.[1]):



Weiteres über die relative Beständigkeit der verschiedenen Polymethylenringe wird später im 13. Kapitel gegeben. Dort wird auch die relative Leichtigkeit, womit diese Ringe entstehen, besprochen. Perkin jr., welcher durch seine zahlreichen Synthesen große Erfahrung in letzterer Hinsicht erworben hat, spricht sich 1902 dahin aus[2]), „daß die Spannungstheorie genauer ist und der Wahrheit näher kommt in bezug auf die positiven Spannungswinkel, z. B. beim Äthylen, Trimethylen, Tetramethylen und Pentamethylen, als in bezug auf die Beständigkeit von Kohlenstoffringen, für welche ein negativer Spannungswinkel in Frage kommt, wie dies beim Hexamethylen, Heptamethylen, Oktomethylen usw. der Fall ist".

Die Berechnung des Energieverlustes infolge der Ringspaltung und der Wasserstoffaufnahme bei dem Übergang der Polymethylene (einschließlich des Dimethylens) in die entsprechenden gesättigten aliphatischen Verbindungen ergibt nach den Untersuchungen von Stohmann und Kleber[3]) für den

Dimethylenring	32,3 bis 38,5 Cal.
Trimethylenring	38,1 „
Tetramethylenring	42,6 „
Pentamethylenring	16,1 „
Hexamethylenring	13,9 bis 14,8 „

Dies stimmt nur annähernd mit der Spannungstheorie überein, auch wenn man die Dimethylenderivate ausschließt, welche keine Ringverbindungen in gewöhnlichem Sinne darstellen. Es scheint aber von vorn herein natürlich, daß mechanische Gesichtspunkte für die Stabilität bzw. das Bildungsvermögen chemischer Systeme nicht allein ausschlaggebend sein können, sondern daß von Fall zu Fall außerdem konstitutive Einflüsse sowie Affinitätsverhältnisse der beteiligten Atome und Gruppen mit hineinspielen. Es hat sich gezeigt, daß z. B. die Anhäufung von Seitenketten in dem Trimethylenkerne ihre Stabilität bedeutend vermindert, und andererseits wird die Schließung des Tetramethylenkernes durch den indirekten Einfluß gewisser Seitenketten, wie der Carbäth-

[1]) Chem. News **69**, 202 (1894); Chem. Centralbl. 1894, **1**, 1023. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2105 (1902). — [3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **45**, 475 (1892); vgl. V. Meyer und Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie **2**, 7.

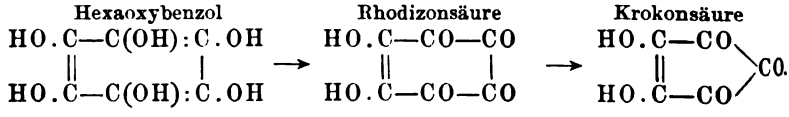
oxylgruppe, der Methyl- und der Äthylgruppe, entschieden begünstigt. Hierüber verweisen wir auf das 13. Kapitel. Man gelangt zu dem Schlusse, daß die Spannungstheorie v. Baeyers kein Gesetz ist, sie gibt nur ein in breiten Zügen versinnlichtes Bild der Verhältnisse wieder, ebenso wie die Annahme van 't Hoffs und Le Bels von einer konstanten Lage der Affinität überhaupt, worauf die Spannungstheorie fußt.

Bloch hat die Wernersche Anschauung[1]) über die Natur der Affinität und Valenz auf die alicyklischen Ringe übertragen[2]). Seiner Ansicht nach werden die „Spannungsverhältnisse" dadurch besser erklärt als durch die Theorie von v. Baeyer.

Die erwähnten Spekulationen v. Baeyers beziehen sich nur auf alicyklische Systeme mit einfach gebundenen Kohlenstoffatomen. Wenn Äthylenbindungen im Kerne vorhanden sind, so treten andere Spannungsbeträge auf. In betreff der Entfernungen zwischen einfach und doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen liegen Berechnungen von A. König[3]) vor. Bezeichnet man die Entfernung im ersten Falle mit a, so ist sie für die doppelte Bindung im Cyklopenten, C_5H_8, gleich 0,7501588 a, im Dihydrobenzol (Cyklohexadiën), C_6H_8, gleich 0,707 19 a, im Tetrahydrobenzol (Cyklohexan), C_6H_{10}, gleich 0,68792 a.

5. Die oxydative Aufspaltung von Benzolverbindungen unter Bildung von Cyklopentanderivaten nach den Arbeiten von Zincke und Hantzsch.

Früher (S. 15) wurde die Bildung der Krokonsäure aus dem Hexaoxybenzol bzw. der Rhodizonsäure unter Einwirkung von Alkalien kurz erwähnt. Nach der jetzigen Anschauung oxydiert sich das Kaliumsalz des Hexaoxybenzols zu Rhodizonsäure, welche dann unter weiterer Oxydation und Umlagerung des Sechsringes in einen Fünfring in Krokonsäure übergeht, im Sinne der Gleichungen:

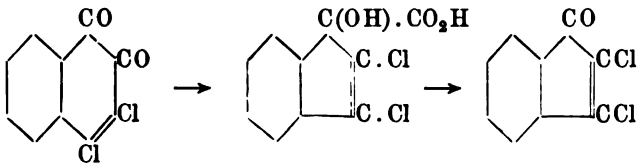


Die Arbeiten von Zincke und Hantzsch, welche kurz nach der Aufstellung der Spannungstheorie v. Baeyers erschienen, haben gezeigt, daß diese Umlagerung keineswegs alleinstehend ist, sondern daß

[1]) Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz, Vierteljahrsschr. der naturforsch. Ges. in Zürich 36, 129 (1891). — [2]) E. Bloch; A. Werners Theorie des Kohlenstoffatoms und die Stereochemie der carbocyklischen Verbindungen (Carl Fromme, Wien und Leipzig 1903), S. 27. — [3]) Inaug.-Diss. Leipzig 1889. Handb. d. Stereochemie von Bischoff-Walden 1894, S. 94.

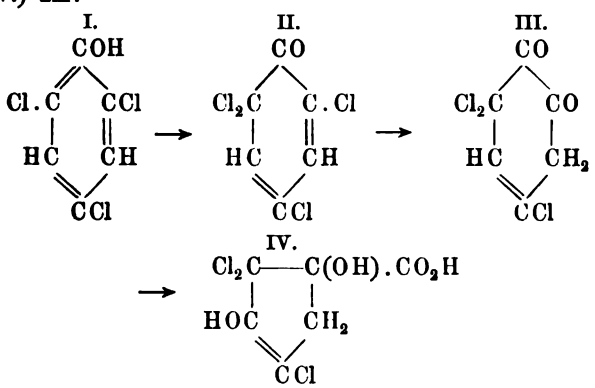
sie ziemlich oft und in gewissen Fällen sogar sehr leicht eintritt, wenn der Cyklohexanring mit negativen Atomen, wie Chlor und Sauerstoff, stark beladen ist. Diese Arbeiten lieferten die erste Bestätigung für die von v. Baeyer vorausgesagte größere Beständigkeit des Cyklopentanringes.

Die ersten Umlagerungen dieser Art beobachtete im Jahre 1886 Zincke[1]), welcher fand, daß sich das Dichlor-β-naphtochinon in kalter Natronlauge zu einer Säure auflöst, welche sich zu einem Keton weiter oxydieren läßt, im Sinne folgender Formel:



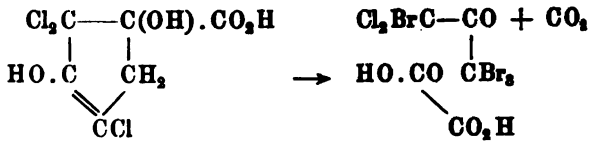
Diese Konstitution hat sich später als richtig herausgestellt. Da das Ausgangsmaterial ein Benzoderivat eines Diketodihydrobenzols darstellt, gehört dasselbe, wie auch das gebildete Benzocyklopentanderivat, zu den alicyklischen Verbindungen.

Zu gleicher Zeit war Hantzsch[2]) mit der Einwirkung von Chlor auf die alkalische Lösung des Phenols beschäftigt. Dabei entstand eine Säure von der Formel $C_6H_5Cl_3O_4$, welche er, auf die Erfahrungen Zinckes gestützt, als ein Ketocyklopentanderivat auffaßte. Ihre Bildung wurde in folgender Art erklärt. Das zuerst gebildete Trichlorphenol (I.) geht unter Einwirkung der unterchlorigen Säure in ein Keton (II.) über, welches dann ein Diketocyklohexenderivat (III.) liefert, und dieses lagerts ich unter dem Einflusse des Alkalis, eventuell unter intermediärer Aufspaltung des Ringes, in eine Oxycyklopentancarbonsäure (IV.) um:

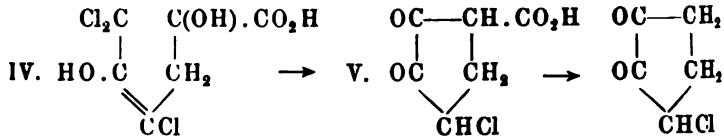


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2500 (1886); Zincke und Frölich, **20**, 1265 (1887); **20**, 2053, 2890 (1887). — [2]) Ibid. **20**, 2780 (1887); **22**, 1238 (1889).

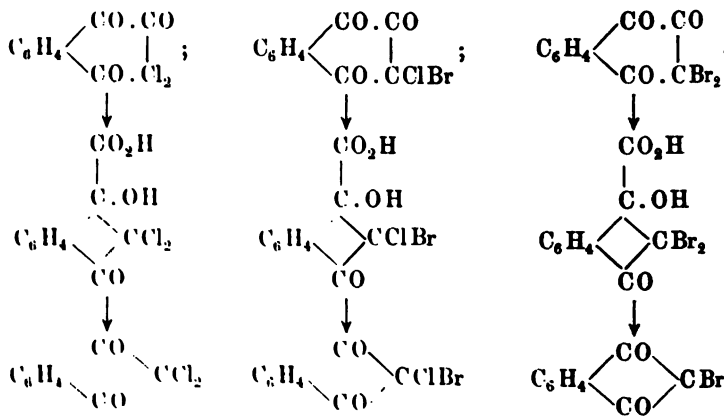
Durch die Einwirkung von Brom und Wasser wird der Körper IV. weiter in Kohlensäure, Oxalsäure und Dichlortetrabromaceton gespalten:



Mit der gegebenen Konstitution stehen auch andere Reaktionen des Körpers IV. in guter Übereinstimmung. So wird er z. B. von Natronlauge in eine gesättigte Chlordiketocyklopentancarbonsäure (V.) übergeführt, welche als β-Ketonsäure in freiem Zustande sofort Kohlendioxyd abspaltet, unter Bildung eines Chlordiketocyklopentans (VI.):



Inzwischen hatte auch Zincke seine Untersuchungen auf die Phenole ausgedehnt. Er erhielt zunächst[1]), durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Dichloroxy-, Dibromoxy- bzw. Chlorbromoxy-naphtochinon, Triketoderivate, welche unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Carbonsäuren eines Ketooxyhydrindens übergehen. Letztere liefern bei der Oxydation halogenisierte Diketohydrindene:

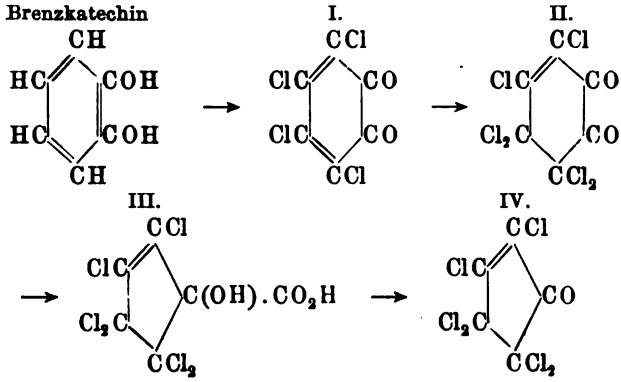


Die Oxycarbonsäuren, welche sich an der Mittelspalte befinden, entstehen einfacher und leichter durch Einwirkung von unterchlorige und unterbromiger Säure auf Chlor- bzw. Bromoxynaphtochinon in Gegenwart von Soda.

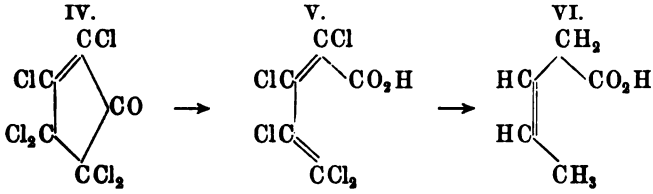
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 2379 (1888).

Die weiteren Untersuchungen Zinckes betreffen hauptsächlich die Einwirkung von unterchloriger Säure in statu nascendi auf mehrwertige Phenole der Benzolreihe. Einige typische Fälle seien nachstehend besprochen.

Brenzkatechin[1]) liefert zuerst das Tetrachlorderivat des Orthochinons (I.), welches durch weitere Einwirkung von Chlor in Hexachlor-o-diketo-R-hexen (II.) übergeht. Letzteres wird beim Erwärmen mit Wasser in eine Oxycarbonsäure eines Cyklopentens (III.) (nach Zinckes Nomenklatur[2]) Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure) verwandelt, welche durch Oxydation das entsprechende Keton IV. (Hexachlor-keto-R-penten) gemäß folgendem Schema liefert:



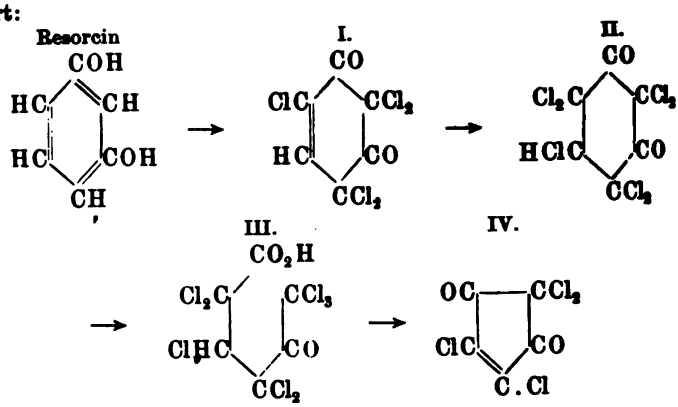
Das Keton IV. spaltet sich in Perchlorvinylakrylsäure (V.) auf, welche bei der Reduktion in Äthylidenpropionsäure (VI.) übergeht, woraus die Konstitution der letztgenannten Verbindungen erklärt wird:



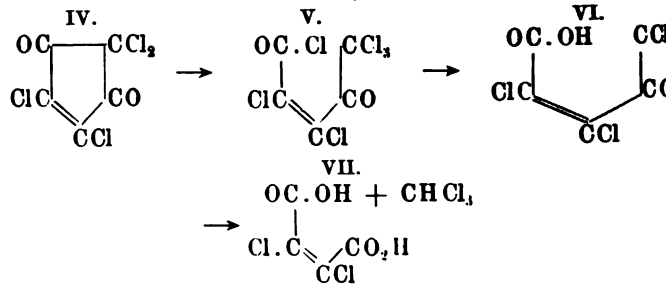
Beim Resorcin[3]) findet vor dem Übergange des Sechsringes in den Fünfring eine nachweisliche Aufspaltung der Kohlenstoffkette zu einer aliphatischen Verbindung statt. Läßt man Chlor auf die Lösung des Resorcins in Eisessig einwirken, so bildet sich zunächst das sogenannte Pentachlorresorcin (I.), durch weitere Einwirkung sodann das sogenannte Heptachlorresorcin (II.). Letzteres geht bei der Behandlung mit Chlor und Wasser in die Trichloracetylpentachlorbuttersäure (III.)

[1]) Zincke und Küster, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2719 (1888); **22**, 486 (1889); **24**, 908 (1891); **26**, 2104 (1893); **27**, 3364 (1894). — [2]) Ibid. **21**, 2720 (1888). — [3]) Zincke und Rabinowitsch, ibid. **24**, 912 (1891); Zincke und v. Lohr, ibid. **25**, 2219 (1892).

welche beim Kochen mit Wasser das Tetrachlordiketo-R-penten (IV.) liefert:



Das Ketochlorid IV. wird von Chlor in Perchloracetylakrylsäure-chlorid (V.) verwandelt, welches durch Wasser in die Perchloracetylakrylsäure (VI.) übergeht. Letztere spaltet sich durch Alkalien in Chloroform und Dichlormaleïnsäure (VII.):



Bei der Einwirkung von Chlor auf Hydrochinon[1]) und Phloroglucin[2]) findet dagegen keine Bildung von Cyklopentanderivaten statt.

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, daß die Aufspaltung bei dem Übergang des Cyklohexanringes in den Cyklopentanring zwischen zwei benachbarten Ketogruppen stattfindet. Wird aber der Ring zwischen einer Ketogruppe und einer CCl_2-Gruppe gespalten, so bilden sich meistens Verbindungen mit offener Kette.

6. Neuere Arbeiten über die Hydrierung von Benzolderivaten.

a) Über die Hydrophtalsäuren.

Früher wurde angegeben, daß es v. Baeyer[3]) schon im Jahre 1870 gelungen war, die Mellitsäure, $C_6(CO_2H)_6$, durch Natriumamalgam in

[1]) Zincke u. Fuchs, Ann. Chem. Pharm. 267, 1 (1892). — [2]) Zincke und Kegel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 1467 (1889). — [3]) Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7, 15, 43 (1870).

ihr Hexahydroderivat, $C_6H_6(CO_2H)_6$, überzuführen, sowie, daß die Hydrierung des Benzolringes am leichtesten bei den Carboxylderivaten stattfindet. Hinzuzufügen ist noch, daß die Zahl der Carboxyle hierbei einen Einfluß ausübt. Die Benzoësäure geht erst bei 100°, und auch dann noch schwierig, in Tetrahydrobenzoësäure über, während die Addition bei den Dicarbonsäuren schon bei 0° beginnt und leicht bis zum Tetrahydroderivat fortschreitet. Bei 100° kann sogar Hexahydroterephtalsäure erhalten werden. Die Mellitsäure dagegen nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur sechs Wasserstoffatome auf.

Die im 2. Kapitel (S. 19) erwähnten älteren Arbeiten über die Hydrierung der Phtalsäure und Terephtalsäure ließen die Konstitution der erhaltenen Produkte nicht erkennen und übten daher auf die Entwickelung der alicyklischen Chemie fast keinen Einfluß aus.

v. Baeyer war in den Jahren 1885 bis 1894 mit dem Benzolproblem beschäftigt. Die Frage nach der Bindungsart der sechs ungesättigten Valenzeinheiten in dem Benzol blieb zwar unentschieden, weil sie vom Standpunkte der Strukturlehre überhaupt nicht erklärt werden kann. Aber diese Arbeit, in experimenteller Hinsicht wohl die glänzendste des genialen Forschers, war von allergrößter Bedeutung für die Entwickelung der Chemie der alicyklischen Stoffe. Wir gehen in Rücksicht hierauf auf die Resultate dieser Untersuchungen etwas ausführlicher ein.

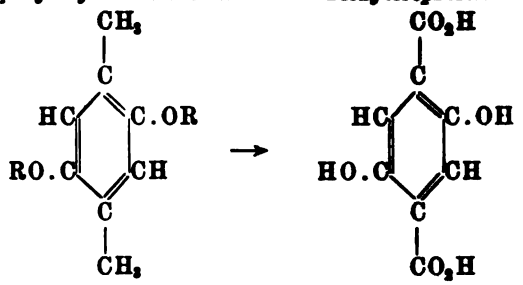
v. Baeyer suchte die Konstitutionsfrage des Benzols einerseits durch Überführung von aliphatischen Körpern in Benzolverbindungen, und andererseits durch Umwandlung geeigneter Körper der Benzolreihe in gesättigte Verbindungen aliphatischer Natur zu lösen, und zwar unter genauem Studium der Zwischenprodukte.

Infolge des ersteren Gedankens wählte er zunächst zum Ausgangsmaterial den von Fehling[1]) entdeckten Succinylbernsteinsäureester, welcher bei der Einwirkung von Natrium oder Kalium auf Bernsteinsäureester in Gegenwart von Alkohol[2]) entsteht. Herrmann, welcher den Körper genauer studiert hatte, beobachtete[3]), daß derselbe in Derivate des Benzols übergeführt werden kann. v. Baeyer wies nun nach[4]), daß der von Herrmann durch Einwirkung von Brom auf Succinylbernsteinsäureester erhaltene Chinondihydrodicarbonsäureester ein Dioxyterephtalsäureester ist. Denselben Beweis brachten kurz darauf Heymann und Koenigs[5]), welche zeigten, daß durch Oxydation des Phosphorsäureesters des p-Xylohydrochinons eine Dioxyterephtalsäure nach folgender Gleichung entsteht:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **49**, 192 (1844). — [2]) Duisberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 133; Volhard, ibid. **16**, 134 (1883). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **211**, 306 (1882). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 428 (1886); vgl. Geuther, Ann. Chem. Pharm. **219**, 125 (1883). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2395 (1887).

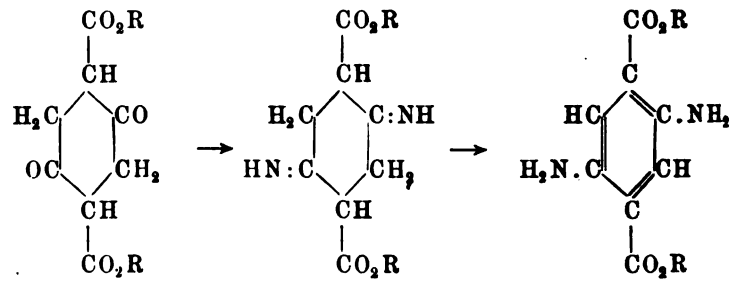
p-Xylohydrochinonester → Dioxyterephtalsäure



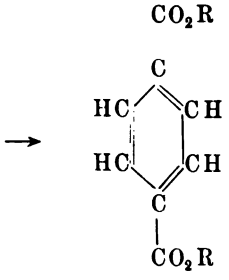
welche mit der Chinondihydrodicarbonsäure von Herrmann identisch ist.

Die Verwandlung des Succinylbernsteinsäureesters in die Terephtalsäure gelang v. Baeyer in folgender Weise. Durch Schmelzen mit Ammoniumacetat wurde jener in den Diiminosuccinylbernsteinsäureester übergeführt, welcher, mit Brom behandelt, Diaminoterephtalsäureester lieferte; darin wurden durch Diazotieren die Aminogruppen durch Wasserstoff ersetzt, wobei der Terephtalsäureester resultierte:

Succinylobernsteinsäureester → Diiminoderivat → p-Diaminoterephtalsäureester

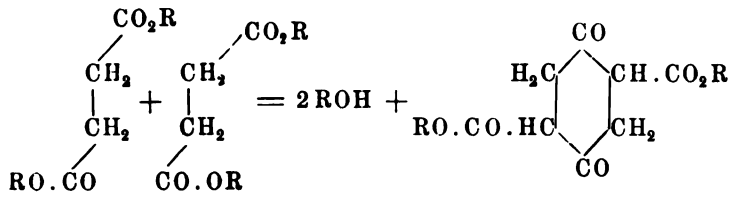


Terephtalsäureester



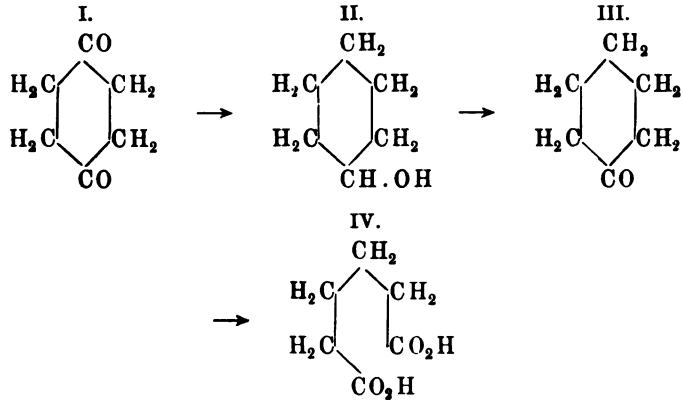
Umgekehrt ließ sich der Dioxyterephtalsäureester durch Reduktion in Succinylobernsteinsäureester überführen. Da 2 Mol. Bernsteinsäureester nur in einer, und zwar in der folgenden Weise unter Bildung

eines Kohlenstoffsechsringes zusammentreten können, worin die Carboxäthyle die p-Stellung einnehmen[1]):



so ist zugleich sehr wahrscheinlich gemacht, daß der Succinylbernsteinsäureester ein p-Diketohexamethylen-p-dicarbonsäureester ist.

Bei der theoretischen Wichtigkeit dieser Frage mag noch folgender Beweis für das Vorhandensein des Sechsringes im Succinylbernsteinsäureester gegeben werden. Die dem letzteren entsprechende Säure geht durch Abspaltung der beiden Carboxyle in das sogenannte Diketohexamethylen (I.) über, welches durch eine Reihe von Verwandlungen, die weiter unten (S. 55) beschrieben werden sollen, in den Hexamethylenalkohol (II.) übergeführt wird; aus diesem läßt sich durch Oxydation dasselbe Ketohexamethylen (III.) gewinnen, welches J. Wislicenus und Mager[2]) durch Destillation von pimelinsaurem Calcium erhielten und dessen Konstitution durch die Oxydation zu Adipinsäure (IV.) sichergestellt ist:

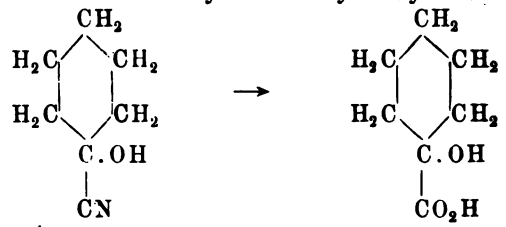


Wie Bucherer[3]) zeigte, nimmt das Ketohexamethylen Cyanwasserstoff auf unter Bildung des Cyanhydrins einer Oxysäure, welche durch Reduktion in die von Aschan[4]) aus Benzoësäure durch eine Reihe bei

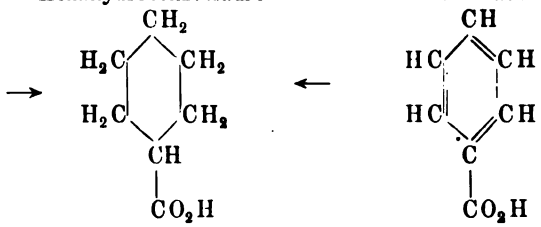
[1]) Vgl. einen weiteren Beweis für die p-Stellung dieser Gruppen: Hantzsch und Herrmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2800 (1887); 21, 1084 (1888). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 275, 361 (1893). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1230 (1894). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 271, 260 (1892).

niedriger Temperatur verlaufender Reaktionen dargestellte Hexahydrobenzoësäure verwandelt wird:

Cyanhydrin des Ketohexamethylens → α-Oxyhexahydrobenzoësäure



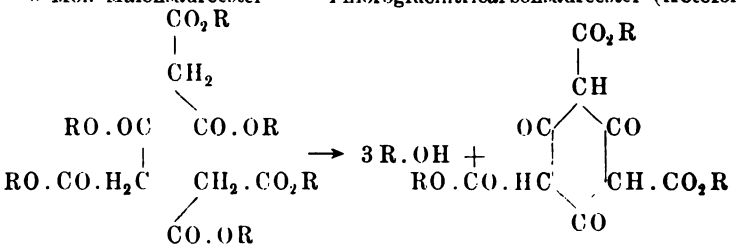
Hexahydrobenzoësäure ← Benzoësäure



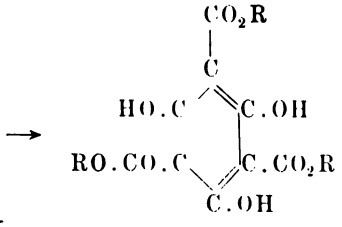
Aus der Verwandlung des Succinylbernsteinsäureesters in den Dioxyterephtalsäureester zog v. Baeyer den wichtigen Schluß, daß das Hexamethylen mit dem Hexahydrobenzol identisch ist.

Dieser Satz wurde ferner durch die von Baeyer[1]) bewirkte Überführung von Malonsäureester in Phloroglucintricarbonsäureester bewiesen. Bei der Konstitution der Malonsäure kann dies nur unter Bildung eines Sechsringes geschehen:

3 Mol. Malonsäureester → Phloroglucintricarbonsäureester (Ketoform) + 3 R.OH



Phloroglucintricarbonsäureester (Enolform)



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 3454 (1885).

Daß dieser Ring in der Tat gebildet wird, wurde durch die Überführung des gewonnenen Esters in das Phloroglucin bewiesen.

1. Die Hydrierungsprodukte der Terephtalsäure.

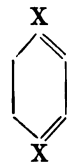
Einem tieferen Einblick in die chemische Natur der Zwischenprodukte bei diesen Umwandlungen stand indes der die Untersuchung erschwerende Umstand entgegen, daß dieselben Sauerstoff an dem Kern enthalten. **v. Baeyer** suchte daher die Konstitution des Benzols durch successive Hydrierung von Benzolkörpern zu ermitteln. Er wählte zum ersten Gegenstande die Hydrierung der Terephtalsäure, welche er in drei Abhandlungen beschrieb[1]).

Unter der Annahme, daß die Hydrierung successiv unter Auflösung der drei Doppelbindungen im Benzolkern erfolgt, waren folgende sieben strukturisomere, nach dem S. 5 erwähnten Schema bezeichnete Hydroterephtalsäuren zu erwarten (Carboxyl = X):

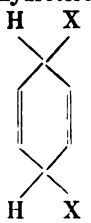
I. Dihydrosäuren.

1. $\Delta^{1,5}$-Dihydro-

2. $\Delta^{1,3}$-Dihydro-



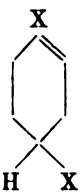
3. $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure



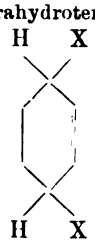
4. $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure

II. Tetrahydrosäuren.

5. Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure

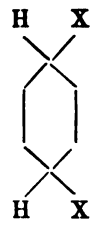


6. Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure



[1]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 103 (1888); **251**, 257 (1889); **258**, 1 (1890); vgl. **Rupe**, ibid. **256**, 1 (1889).

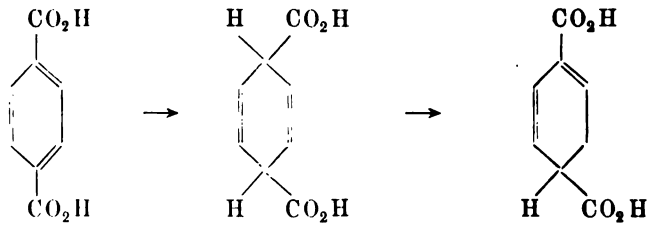
III. Hexahydrosäure.



Es gelang v. Baeyer, alle diese und außerdem die weiteren geometrisch isomeren Formen darzustellen, da die $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure, die Δ^{2}-Tetrahydro- und die Hexahydroterephtalsäure wegen der in ihnen auftretenden „relativen Asymmetrie" (vgl. den späteren Abschnitt über die Stereochemie) stereomer auftreten können.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Terephtalsäure bei niedriger Temperatur und Einleitung von Kohlendioxyd entsteht zunächst die $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure. Sie wird von Natronlauge schon in der Kälte in die isomere $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure umgelagert. Diese entsteht daher als erstes Produkt, wenn das gebildete Alkali nicht durch Kohlensäure gebunden wird:

Terephthalsäure $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure



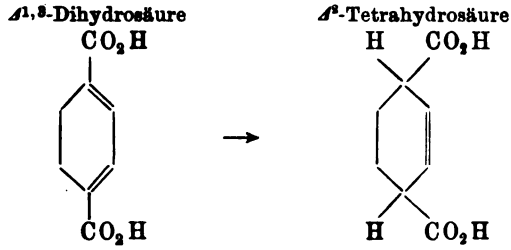
Unter Annahme der Kekuléschen Formel stellt die Bildung der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure das erste Beispiel für die später öfter (Thiele[1]) beobachtete abnorme Anlagerung an zwei konjugierte Doppelbindungen vgl. auch v. Baeyer und Rupe [2]):

$$\overset{1}{\text{—}}\text{CH}\overset{2}{=}\text{CH}.\text{CH}\overset{3}{=}\text{CH}\overset{4}{\text{—}} \xrightarrow{+\,2\,\text{H}} \overset{1}{\text{—}}\text{CH}_2\text{—}\overset{2}{\text{CH}}\overset{3}{=}\text{CH}\overset{4}{\text{—}}\text{CH}_2\text{—}$$

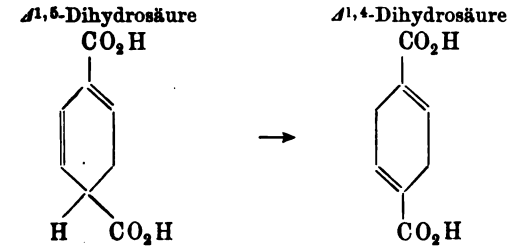
dar. Dieselbe Erscheinung tritt bei der Reduktion der $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure auf, welche durch Natriumamalgam in die Δ^{2}-Tetrahydrosäure übergeht.

---

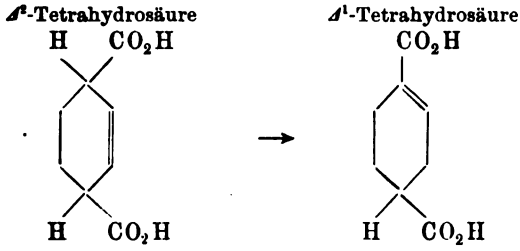
[1]) Ann. Chem. Pharm. 306, 94 (1899). — [2]) Ibid. 256, 1 (1890).



Der Übergang der $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure in die $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure, welche unter dem Einfluß des Alkalis stattfindet, hat sich ebenfalls als eine allgemeine Reaktion herausgestellt. Diejenigen ungesättigten Säuren, welche die doppelte Bindung in der Stellung 2,3 zum Carboxyl enthalten, gehen mehr oder weniger leicht, am leichtesten beim Kochen mit Natronlauge, in die isomeren Δ^{1}-, Δ^{3}- bzw. Δ^{4}-ungesättigten Säuren über. Ein weiteres Beispiel hierfür bietet der Übergang der $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure in die $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure, welcher durch Natronlauge in der Kälte langsam, beim Kochen sofort bewirkt wird:



sowie die beim Kochen mit Natronlauge eintretende Verwandlung der Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure in die Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure:

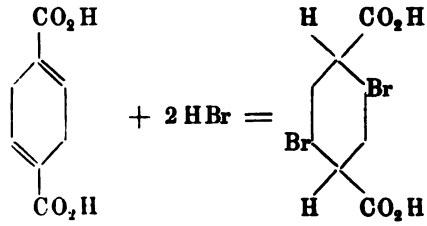


Fittig[1]) hat bekanntlich später nachgewiesen, daß dieselbe Erscheinung auch in der aliphatischen Reihe auftritt. Nur ist die Umwandlung hier niemals vollständig, sondern sie ist umkehrbar[2]). Ob sie in derselben Weise auch bei den alicyklischen Verbindungen mit

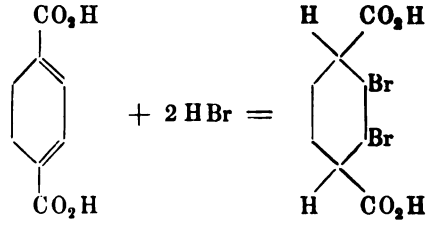
[1]) Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 2658 (1894). — [2]) Vgl. auch Rupe, Ronus und Lotz, ibid. 35, 4265 (1902).

den Doppelbindungen an dem Kern stattfindet, ist bisher nur ausnahmsweise (vergl. S. 46) nachgewiesen, es würde aber eine dahin zielende eingehende Untersuchung vieles Interessante bieten.

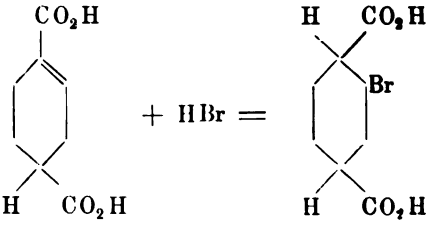
Die Di- und Tetrahydroterephtalsäuren gehen durch die Behandlung mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bei 100° in gesättigte Hydrobromide über, wobei die Dihydrosäuren zwei Moleküle, die Tetrahydrosäuren ein Molekül Bromwasserstoff aufnehmen. Es hat sich herausgestellt, daß hierbei das Bromatom bei den Säuren mit Δ^1-Stellung das vom Carboxyl entferntere Kohlenstoffatom 2 aufsucht. Die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure liefert dabei die 2,5-Dibromhexahydroterephtalsäure



die $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure die 2,3-Dibromhexahydrosäure

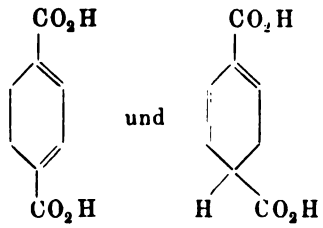


Ähnlich gibt Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure die 2-Bromhexahydroterephtalsäure:

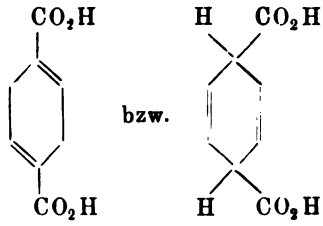


Gegen Brom zeigen sich die Di- und Tetrahydroterephtalsäuren ebenfalls ungesättigt. Im allgemeinen nehmen die Dihydrosäuren nur dann vier Atome Brom auf, wenn die doppelten Bindungen nicht direkt miteinander verbunden (konjugiert) sind (Herb[1]). Die Dihydrosäuren von der Konstitution $\Delta^{1,3}$ und $\Delta^{1,5}$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 258, 2 (1890).



ɔen nur Dibromide, während $\Delta^{1,4}$- bzw. $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure



r Atome Brom aufnehmen. Im ersten Falle macht sich wohl die ɜn bei der Addition von Wasserstoff erwähnte Neigung geltend, bei ıachbarten Äthylenbindungen die hinzutretenden Atome an die Atome und 4 aufzunehmen, unter gleichzeitigem Auftreten einer Doppelıdung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 (vergl. S. 40 und 47).

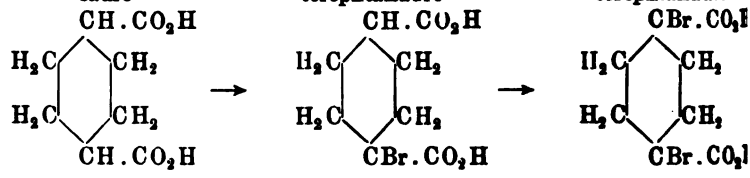
Überhaupt hat es sich gezeigt, daß die Säuren, welche die doppelte ıdung neben dem carboxyltragenden Kohlenstoffatom enthalten, ıwieriger Brom addieren als die mit entfernterer Lage der Äthylenıdung.

In bezug auf die weitere Hydrierbarkeit verhalten sich die unsättigten Hydroterephtalsäuren verschieden. Als Regel gilt, daß nur jenigen Säuren Wasserstoff leicht aufnehmen, welche die doppelte ıdung in der Stellung 1,2 enthalten, also in direkter Verbindung mit ɪn Carboxyl stehen. Beispielsweise wird die $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalıre und die Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure in der Kälte nicht weiter driert, während die Terephtalsäure, die $\Delta^{1,5}$-Dihydro-, die $\Delta^{1,3}$-Dihydro-, ı $\Delta^{1,4}$-Dihydro- und die Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure Wasserstoff zum il sehr leicht aufnehmen.

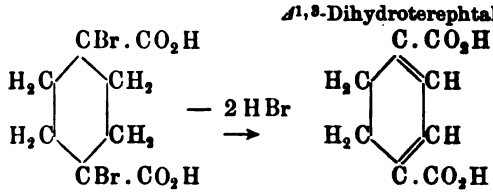
Die $\Delta^{1,4}$-Dihydro- und Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure lassen sich rch Natriumamalgam bis zu der höchsten Stufe hydrieren, indem sie, wohl schwierig, in die Hexahydroterephtalsäure übergehen. ıßer nach diesem Verfahren läßt sich die letztere Säure durch Rektion der Hydrobromide der Tetrahydrosäuren, sowie derjenigen Didrobromide der Dihydrosäuren erhalten, welche die beiden Bromɔme nicht an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten. Falls aber ı Bromatome benachbart sind, werden sie von nascierendem Wasserɔff, und zwar von Zink und Essigsäure, einfach herausgenommen unter ldung der entsprechenden Tetrahydrosäure.

Die Hexahydroterephtalsäure zeigt das Verhalten einer gesättigt zweibasischen Säure der Fettreihe. Brom wirkt substituierend e ohne daß der Ring gesprengt wird. Auch in bezug auf die Art d Substitution zeigt sich vollständige Analogie: die freie Säure wi schwer, das Säurechlorid dagegen besonders bei Gegenwart von Ph phorverbindungen leicht angegriffen. Dabei findet mit Vorliebe d Bildung des Dibromsubstitutionsproduktes statt, aber auch eine Mo bromsäure ist unter Anwendung einer kleineren Menge Brom darst bar. Das Brom tritt nachweislich, wie bei den Säuren der Fettr in die α-Stellung ein. Durch Behandlung mit alkoholischem Kali wi Bromwasserstoff leicht abgespalten unter Bildung von $\Delta^{1,3}$-Dihyd terephtalsäure bzw. Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure:

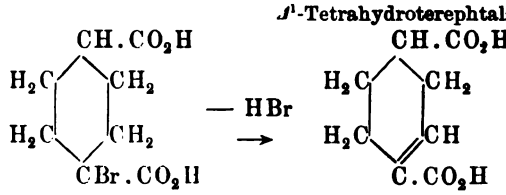
Hexahydroterephtalsäure — α-Bromhexahydroterephtalsäure — $\alpha\alpha$-Dibromhexahydroterephtalsäure



$\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure



Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure



Nascierender Wasserstoff führt die Bromsubstitutionsprodul wieder in die Hexahydrosäure über.

Aus diesen Untersuchungen zog v. Baeyer[1]) nun folgenden wic tigen Schluß (vgl. Kap. 14):

„Die Reduktionsprodukte der Terephtalsäure, die D Tetra- und Hexahydroterephtalsäuren, besitzen nicht me den Charakter von Benzolderivaten, sondern müssen trotz d ringförmigen Anordnung der Kohlenstoffatome ihrer ch mischen Natur nach zu den Körpern der Fettreihe gezä

[1]) Ann. Chem. Pharm. 245, 107 (1888); vgl. ibid. 251, 257 (1889).

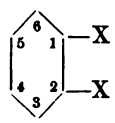
rden, indem die Di- und Tetrahydrosäuren den ungesät-
;ten, die Hexahydrosäure den gesättigten Säuren an die
ite zu stellen sind."

Diese Ähnlichkeit wurde noch durch die von v. Baeyer[1]) entdeckte
rmanganatprobe erhärtet, welche auf der Oxydierbarkeit der unge-
:tigten Säuren der aliphatischen Reihe und der teilweise hydrierten
rephtalsäuren beruht. Eine Lösung der betreffenden Säuren in Soda
:färbt nämlich eine Permanganatlösung momentan, während die ge-
:tigten Säuren der Fettreihe und die Hexahydroterephtalsäure bzw.
:en Substitutionsprodukte dies nicht tun. Wie letztere verhalten
h auch die Säuren der Benzolreihe. Diese als wichtiges diagnostisches
ttel geschätzte Reaktion gestattet auch sonst in den meisten Fällen
Unterscheidung ungesättigter Säuren von gesättigten, gleichgültig,
sie aliphatischer oder alicyklischer Natur sind.

2. Die Hydrierungsprodukte der Phtalsäure.

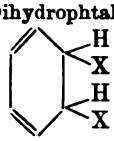
Die Untersuchungen v. Baeyers[2]) über die Hydrophtalsäuren
stätigten die wichtige Tatsache, daß die alicyklischen Verbindungen
n chemischen Charakter aliphatischer Verbindungen qualitativ zeigen.

Der Theorie nach waren elf strukturisomere Hydrophtalsäuren zu
warten, nämlich sechs Dihydrophtalsäuren, vier Tetrahydrophtalsäuren
id eine Hexahydrophtalsäure, außerdem müßten einige derselben in
ereomeren Modifikationen vorkommen. Es wurden die untenstehen-
n vier Dihydrosäuren, vier Tetrahydrosäuren und die Hexahydrosäure
rgestellt, welche von v. Baeyer, in Analogie mit den hydrierten
rephtalsäuren, unter Benutzung des folgenden Schemas bezeichnet
ırden:

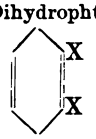


I. Dihydrosäuren.

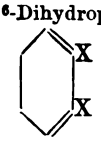
$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure



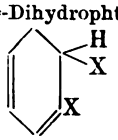
2. $\Delta^{1,4}$-Dihydrophtalsäure



3. $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure



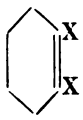
4. $\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure



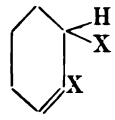
[1]) Ann. Chem. Pharm. 245, 146 (1888). — [2]) Ibid. 258, 145 (1890); 9, 145 (1892).

II. Tetrahydrophtalsäuren.

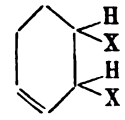
1. Δ^1-Tetrahydrophtalsäure



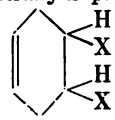
2. Δ^2-Tetrahydrophtalsäure



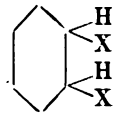
3. Δ^3-Tetrahydrophtalsäure



4. Δ^4-Tetrahydrophtalsäure

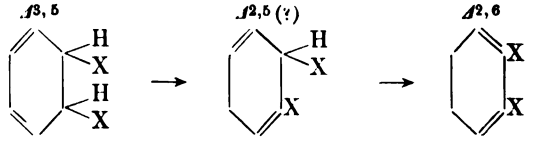


III. Hexahydrophtalsäure.

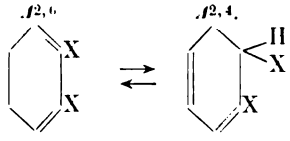


In der Hydrophtalsäurereihe sind die Verhältnisse nicht so einfa wie bei den Hydroterephtalsäuren, einerseits wegen des unsymmetrisch Baues der Phtalsäure, welche die Zahl der Hydrierungsprodukte ve größert, andererseits weil alle vorauszusehenden Formen nicht dargeste worden sind.

Wird Phtalsäure unter Eiskühlung mit Natriumamalgam bei gleic zeitiger Neutralisation des Alkalis mit Essigsäure reduziert, so entste als erstes Produkt die $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure. Durch Kochen mit Alkali geht sie, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung der unbekannt labilen $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure, in die stabile $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure über, welc als einziges Produkt entsteht, wenn Phtalsäure unter Abstumpfung d Alkalis mit Kohlensäure hydriert wird:

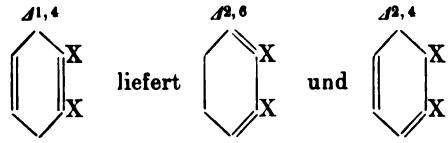


Man findet hier dieselbe Neigung zum Versetzen der doppelt Bindungen nach den Carboxylen hin, welche bei den ungesättigt Hydroterephtalsäuren beobachtet wurde. Auffallend ist allerdings, d die $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure durch konzentrierte Natronlauge in $\Delta^{2,4}$-Dihydr säure übergeht, wobei die eine doppelte Bindung vom Carboxyl abwär wandert. Die Reaktion ist indes hier umkehrbar, indem die letzte Säure bei gleicher Behandlung die ursprüngliche zurück liefert:

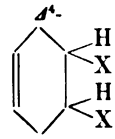


In der aliphatischen Reihe liegt ein ähnlicher Fall in dem von Delisle[1]) beobachteten Übergang der Citraconsäure in Mesaconsäure vor und umgekehrt, welches Zurückbilden ebenfalls unter der Einwirkung von konzentriertem Alkali erfolgt.

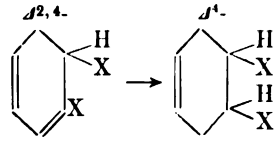
Die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure geht beim kurzen Kochen mit verdünnten Alkalien in ein Gemenge von $\Delta^{2,6}$- und $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure über:



Von den Tetrahydrosäuren ist die Δ^2-Säure und die Δ^1-Säure gegen Natronlauge stabil, nur erleidet die letztere bei Einwirkung von sehr konzentrierter Kalilauge eine Umwandlung in die Δ^2-Säure. Auch die Δ^4-Säure wird von Natronlauge nicht verändert, was wohl auf ihrer symmetrischen Struktur beruht:



Über die weitere Reduzierbarkeit in der Phtalsäurereihe liegen von seiten Baeyers andersartige Beobachtungen als in der Terephtalsäurereihe vor (S. 43). Von den bekannten Dihydrosäuren nimmt nur die $\Delta^{2,4}$-Säure Wasserstoff auf, unter Bildung von Δ^4-Tetrahydrosäure:



Der Wasserstoff wird hier nicht, wie in der Terephtalsäurereihe, an den endgelegenen Kohlenstoffatomen der Kette

$$\overset{1}{-}CH=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H-$$

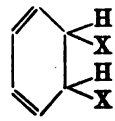
aufgenommen, was nach v. Baeyer dadurch erklärlich ist, daß dem Kohlenstoffatom 4 hier eine Methylengruppe benachbart ist. Von den Tetrahydrosäuren wird die Δ^1-Säure in der Kälte von Natriumamalgam nicht hydriert, wohl aber beim Kochen damit in Hexahydrophtalsäure verwandelt. Die Δ^2-Säure wird nur äußerst langsam weiter reduziert. Die beiden anderen Säuren sind in dieser Hinsicht nicht untersucht worden.

In bezug auf die Fähigkeit, Bromwasserstoff und Brom aufzunehmen, verhalten sich die ungesättigten Hydrophtalsäuren, soweit

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 3620 (1891).

sie daraufhin geprüft worden sind, den entsprechenden Terephtalsäure-derivaten analog.

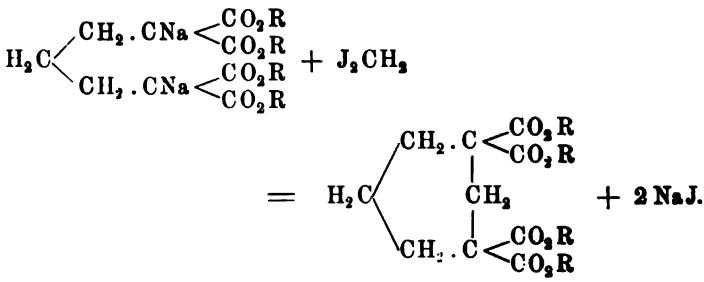
Bei den Säuren mit einer dem Carboxyl benachbarten Äthylen-bindung scheint das Bromatom des Bromwasserstoffs in die β-Stellung einzutreten. Von der von Herb[1]) aufgestellten Regel, daß die Dihydro-säuren, welche zwei benachbarte Äthylenbindungen enthalten, nur zwei Bromatome aufnehmen können, bildet die $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure eine Ausnahme, indem an dieselbe vier Atome des Halogens angelagert werden. In dieser Säure



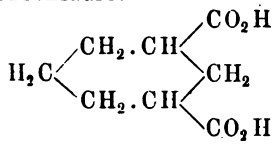
befindet sich aber keine der beiden Doppelbindungen in direkter Ver-bindung mit dem Carboxyl, was bei den übrigen Dihydrophtalsäuren wenigstens einmal der Fall ist.

3. Hydrierungsprodukte der Isophtalsäure.

Im Jahre 1891 hatte Perkin jun.[2]) auf synthetischem Wege die Hexahydroisophtalsäure dargestellt. Er erhielt durch die Einwirkung von Methylenjodid auf die Dinatriumverbindung des Pentantetra-carbonsäureesters den 1, 1, 3, 3-Cyklohexantetracarbonsäureester:



Durch Verseifung des Esters und Abspaltung zweier Molekeln Kohlendioxyd aus der freien Cyklohexantetracarbonsäure entsteht dann die Cyklohexan-1, 3-dicarbonsäure:



Die synthetische Darstellung dieser Säure war von besonderem Interesse, weil sie mit der noch nicht dargestellten Hexahydroisophtal-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 258, 2 (1890). — [2]) Journ. Chem. Soc. 59, 796 (1891).

säure identisch sein müßte. Falls sich dies bestätigte, wäre ein neuer Beweis für die Identität des Hexamethylens mit dem Hexahydrobenzol geliefert.

Villiger[1]) stellte nun 1893 in v. Baeyers Laboratorium die Hexahydroisophtalsäure dar. Er reduzierte Isophtalsäure bei 40 bis 50° mit Natriumamalgam unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure und erhielt ein Gemenge ungesättigter hydrierter Säuren, welches ohne weiteres mit rauchender Bromwasserstoffsäure in das gesättigte Additionsprodukt verwandelt wurde. Letzteres ergab, mit Zinkstaub und Essigsäure oder Natriumamalgam behandelt, die Hexahydrosäure, die in jeder Beziehung der synthetischen Säure glich.

Perkin jun. hatte beobachtet, daß die Cyklohexan-1-3-dicarbonsäure in zwei geometrisch isomeren Formen auftritt, welche vermittelst der Calciumsalze getrennt werden konnten. Dabei wurde eine leichter lösliche Säure vom Schmelzpunkt 118 bis 120°, und eine bei 161 bis 163° schmelzende, schwerer lösliche Säure erhalten. Dieselben Formen traten nun als letzte Hydrierungsprodukte der Isophtalsäure auf; Villiger beobachtete für die leichter lösliche Form den Schmelzpunkt 118 bis 120°, für die schwerer lösliche den Schmelzpunkt 161 bis 163°. Auch sonst verhielten sich die beiden Säuren mit den von Perkin jun. erhaltenen gleich, z. B. was die später zu erörternde Anhydridbildung und die Umlagerung ineinander betrifft. Hierin liegt ein neuer Beweis dafür, daß

das Hexamethylen (Cyklohexan) mit dem Hexahydrobenzol identisch ist.

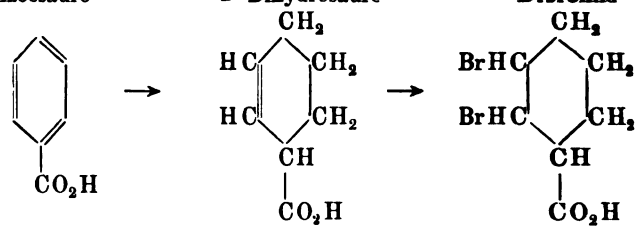
b) Die Hydroderivate einbasischer Säuren der Benzolreihe.

1. Die Hydrierung der Benzoësäure.

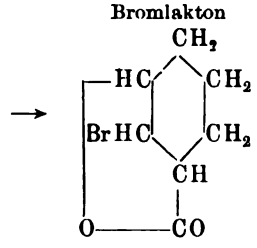
Früher (S. 17) wurde schon angegeben, daß die Benzoësäure in Gegenwart von Salzsäure vier Wasserstoffatome aufnimmt, unter Bildung der sogenannten Benzoleïnsäure (Herrmann). Es gelang später Aschan[2]), die Hydrierung der Benzoësäure auch in alkalischer Lösung und zwar durch gleichzeitiges Einleiten von Kohlensäure bei Wasserbadtemperatur durchzuführen; er zeigte, daß hierbei die Säure von Herrmann entsteht und legte ihr die Konstitution einer Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure bei, eine Ansicht, die sich später nach der synthetischen Darstellung der Δ^3-Tetrahydrobenzoësäure (siehe diese) seitens Perkin jun. bestätigt hat. Sie bildet ein Hydrobromid und ein Dibromid; letzteres liefert, mit Soda gekocht, ein Bromlakton. Diese Produkte sind daher nach folgenden Formeln zusammengesetzt:

[1]) Ann. Chem. Pharm. 276, 255 (1893). — [2]) Ibid. 271, 231 (1892).

Benzoësäure → Δ^2-Dihydrosäure → Dibromid

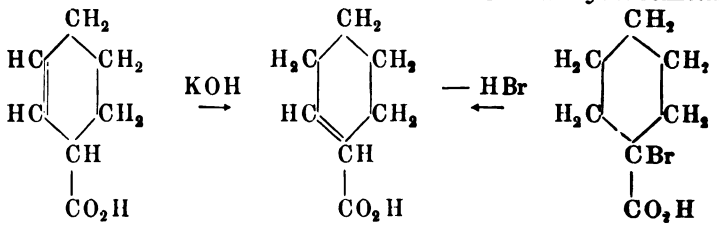


Bromlakton

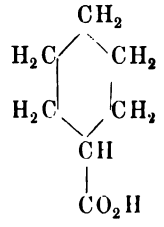


Durch Kochen mit Natronlauge geht die Δ^2-Säure in die Δ^1-Säure über, welche auch aus dem α-Bromsubstitutionsprodukt der Hexahydrosäure vermittelst alkoholischem Kali entsteht:

Δ^2-Säure $\xrightarrow{KOH}$ Δ^1-Säure $\xleftarrow{-HBr}$ α-Bromhexahydrobenzoësäure



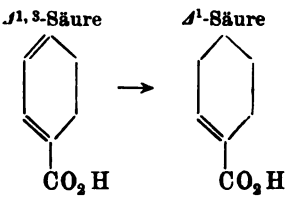
Sowohl die Δ^2- wie die Δ^1-Dihydrosäure nehmen zwei Atome Brom und ein Molekül Bromwasserstoff auf. In letzterem Falle nimmt das Brom, wie in der Terephtalsäurereihe, nachweislich die β-Stellung ein. Das Hydrobromid der Δ^2-Tetrahydrosäure liefert schließlich mit Natriumamalgam die Hexahydrobenzoësäure



welche alkalische Kaliumpermanganatlösung nicht entfärbt und auch sonst den gesättigten Charakter der Monocarbonsäuren der Methanreihe aufweist. Ihr Chlorid wird von Brom in der α-Stellung substituiert.

Dieselbe Säure wurde später von Haworth und Perkin jun.[1]) durch Einwirkung von Pentamethylenbromid auf Natriummalonsäureester synthetisch dargestellt, sowie von Bucherer[2]), welcher sie von Ketohexamethylen ausgehend gewann (vgl. S. 38).

Bei der direkten Hydrierung der Benzoësäure konnte keine Dihydrosäure isoliert werden. Zwei Verbindungen dieses Typus sind aber in anderer Weise dargestellt worden. Hutchinson[3]) erhielt eine Dihydrosäure von unbekannter Konstitution durch Hydrierung von Benzamid in alkalischer Lösung und Verseifen des primär gebildeten hydrierten Amids. Ein zweites Isomere wurde von Einhorn[4]) durch Oxydation des Dihydrobenzaldehyds erhalten, welches bei der Aufspaltung des Anhydroecgonindibromids beim Erwärmen mit Alkalicarbonaten entsteht. Der Säure kommt wahrscheinlich die Konstitution $\Delta^{1,3}$ zu, da sie bei weiterer Hydrierung die Δ^{1}-Tetrahydrobenzoësäure von Aschan (siehe oben) liefert:



Die Säure von Einhorn geht in ein Dibromid, $C_6H_7Br_2 . CO_2H$, welches gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung unbeständig ist, sowie in ein gegen das Reagens beständiges Tetrabromid, $C_6H_7Br_4 . CO_2H$, über, und zeigt demnach das Verhalten der zweifach ungesättigten alicyklischen Säuren.

Die Wasserstoffadditionsprodukte der einfachsten Benzolcarbonsäure verhalten sich also denen der Benzoldicarbonsäuren ähnlich.

2. Hydrierung von Säuren der Benzoësäurereihe vermittelst Natrium und Amylalkohol.

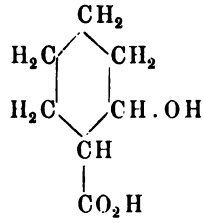
Markownikow[5]) hatte die Hexahydrobenzoësäure unter Anwendung einer anderen, von Bamberger bei der Hydrierung der Naphtylamine (S. 60) angewandten Methode dargestellt, nämlich durch Behandlung der amylalkoholischen Lösung der Benzoësäure mit metallischem Natrium; hierbei wird sogleich die höchste Hydrierungsstufe erreicht. Außer dieser Säure wurden die drei Toluylsäuren zu den

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2248 (1893). — [2]) Ibid. **27**, 1230 (1894). — [3]) Inaug.-Diss. Würzburg 1892, S. 30. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 177 (1891). — [4]) Ibid. **20**, 1227 (1887); Einhorn und Eichengrün, ibid. **23**, 2870 (1890); Einhorn, ibid. **26**, 454 (1893). — [5]) Ibid. **25**, 370, 3355 (1892).

entsprechenden Hexahydrosäuren hydriert[1]). Die Hexahydro-p-toluylsäure und Hexahydro-m-toluylsäure stellte Willstätter[2]) in der gleichen Weise dar und untersuchte dieselben näher. Diese verhalten sich wie gesättigte Fettsäuren und lassen sich durch Bromieren in Monobromsubstitutionsprodukte überführen, welche ebenfalls gesättigt sind. Die Hexahydro-m-toluylsäure war schon früher von Freer und Perkin jun.[3]) nach der Methode der letztgenannten synthetisch dargestellt.

Zu gleicher Zeit hatte Einhorn in Gemeinschaft mit Willstätter[4]) und Meyenberg[5]) die Hydrierung der Oxy- und Aminobenzoësäuren nach derselben Methode aufgenommen.

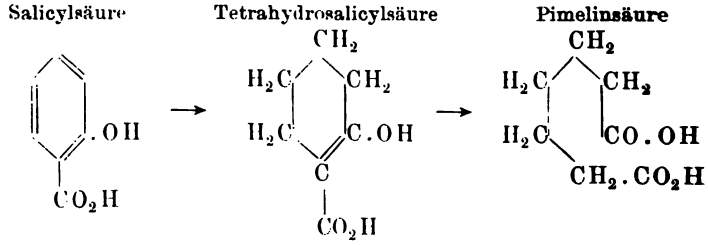
Aus Salicylsäure wurde somit die Hexahydrosäure



dargestellt; sie entfärbt alkalische Permanganatlösung erst nach längerem Stehen, während die Salicylsäure momentan angegriffen wird. Im Gegensatz zu der letzteren Säure gibt das Hydroprodukt mit Ferrichlorid keine Farbenreaktion. Auch die m-Oxybenzoësäure läßt sich in der angegebenen Weise hydrieren.

Später gelang es Einhorn und Willstätter nicht, die Hexahydrosalicylsäure nochmals zu erhalten, indem jedesmal statt derselben die Pimelinsäure entstand[6]). Diese interessante Aufspaltung des Cyklohexanringes erklären die Autoren in der Weise, daß zunächst eine Tetrahydrosalicylsäure entsteht, welche dann unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Pimelinsäure übergeht:

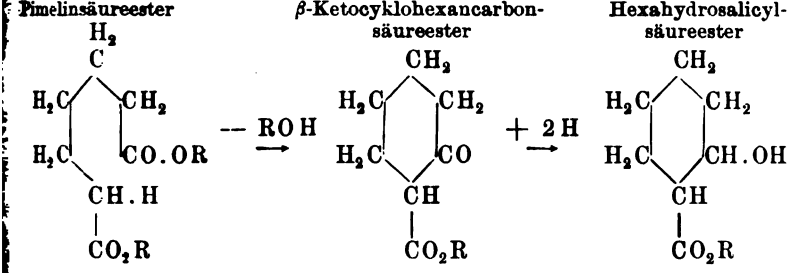
Salicylsäure Tetrahydrosalicylsäure Pimelinsäure



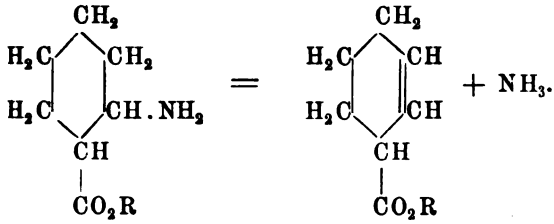
Interessant ist, daß die Hexahydrosalicylsäure wieder aus Pimelin-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, Ref. 195 (1894); Journ. prakt. Chem. [2] 49, 64 (1894). — [2]) Inaug.-Diss. München 1894, S. 106 ff. — [3]) Journ. chem. Soc. 53, 209 (1888). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2246 (1893). — [4]) Ibid. 26, 2914 (1893). — [5]) Ibid. 27, 2466, 2829 (1894). — [6]) Ibid. 27, 331 (1894); vgl. auch ibid. 27, 2472, Fußnote.

säure synthetisch darstellbar ist. Der Ester der letzteren kondensiert sich, wie später ausführlich angegeben wird, unter Einwirkung von Natrium zu β-Ketocyklohexancarbonsäureester. Durch Reduktion geht dieser weiter in den Hexahydrosalicylsäureester über [Dieckmann[1])]:



Die von Einhorn und Meyenberg ausgeführte Hydrierung der Anthranilsäure ergab als Hauptprodukt Hexahydroanthranilsäure, welche die Eigenschaften der Aminofettsäuren zeigt. Sie reagiert in wässeriger Lösung neutral und gibt ein charakteristisches, blaues Kupfersalz. Der Äthylester riecht stark basisch, erzeugt mit Salzsäuredämpfen Nebel und verhält sich ganz wie Aminoessigsäureester. Beim Destillieren unter normalem Druck zerfällt der Ester in den Ester einer Tetrahydrobenzoësäure, wahrscheinlich den Δ^2-Tetrahydroester, und Ammoniak:



Hierin gleicht der Körper anderen cyklischen Aminen, deren salzsaure Salze beim Erhitzen leicht in Ammoniumchlorid und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zerfallen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht Hexahydroanthranilsäure normalerweise in die oben erwähnte Hexahydrosalicylsäure über.

Neben dem normalen Hydrierungsprodukt liefert Anthranilsäure kleine Mengen von Pimelinsäure und Hexahydrobenzoësäure, welche wohl von intermediär entstandener Hexahydrosalicylsäure bzw. Tetrahydrobenzoësäure herrühren.

Bei der Hydrierung der p-Aminobenzoësäure und der Dimethyl-*p*-aminobenzoësäure erhielten Einhorn und Meyenberg nur geringe Mengen der normalen Hydrierungsprodukte, wogegen Hexahydrobenzoësäure als Hauptprodukt entsteht. Wahrscheinlich wird die Amino- bzw. Dimethylaminogruppe unter Bildung einer Tetrahydrobenzoësäure ab-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 103, 2475 (1894).

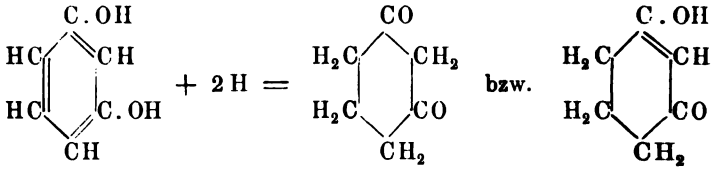
gespalten, welche dann weiter zur Hexahydrosäure hydriert wird. Die Hexahydro-p-aminobenzoësäure und ihr aus der Dimethyl-p-aminobenzoësäure erhaltenes N-Dimethylderivat zeigen wieder die Eigenschaften der Aminofettsäuren. Sie sind gegen Kaliumpermanganat beständig.

3. Hydrierung von Phenolen.

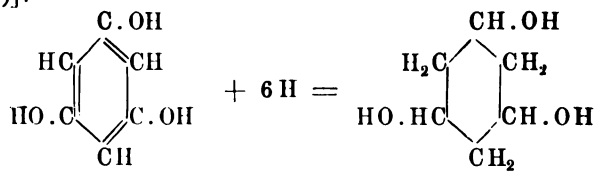
Die einwertigen Phenole nehmen, entsprechend ihrem geringen negativen Charakter, bei niedriger Temperatur nur schwierig nascierenden Wasserstoff auf. Bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumamalgam bleibt Phenol, $C_6H_5.OH$, unverändert, aber es gelang Drechsel[1]), diesen Körper durch elektrolytische Reduktion mit Wechselströmen in Ketohexamethylen zu verwandeln (vgl. auch S. 97):

$$C_6H_5.OH + 4H = C_6H_{10}O.$$

Mit der Zahl der Hydroxyle, besonders wenn sie in der m-Stellung vorkommen, wächst das Reduktionsvermögen. Resorcin nimmt, wie Merling[2]) fand, durch die Einwirkung von Natriumamalgam und Kohlendioxyd in siedender alkoholischer Lösung zwei Wasserstoffatome auf, unter Bildung von Dihydroresorcin:



Das Phloroglucin läßt sich in wässeriger, neutral gehaltener Lösung durch Natriumamalgam unter Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen zu 1, 3, 5-Trioxycyklohexan oder Phloroglucit verwandeln [W. Wislicenus[3])]:



c) Di-, Tetra- und Hexahydrobenzol.

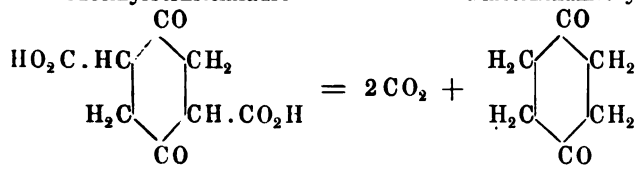
v. Baeyer nahm seine Untersuchungen (vgl. S. 35) über Succinylbernsteinsäureester später wieder auf[4]) und gelangte dabei durch bei niedrigerer Temperatur verlaufende Reaktionen, bei denen eine Umlagerung der sechsgliedrigen Kohlenstoffkette ausgeschlossen war, zu dem Hexahydrobenzol, sowie zu dem Tetra- und Dihydrobenzol.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 38, 65 (1888). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 278, 28 (1894). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 357 (1894). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 278, 88 (1894).

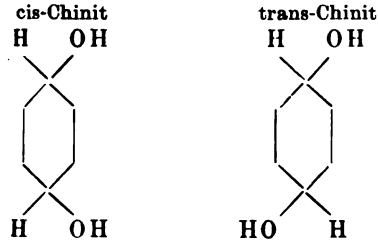
Als Ausgangsmaterial diente das von Herrmann[1]) durch Kohlendioxydabspaltung aus Succinylbernsteinsäure erhaltene Tetrahydrobenzon, welches von v. Baeyer Diketohexamethylen genannt wurde:

Succinylbernsteinsäure Diketohexamethylen

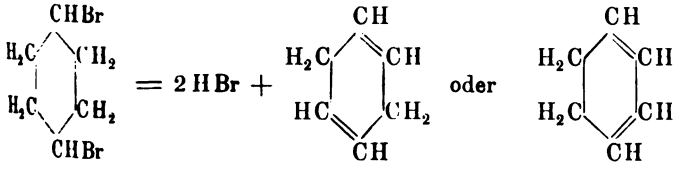


Das Diketohexamethylen ging durch Natriumamalgam in der Kälte, bei gleichzeitiger Einleitung von Kohlensäure, in den zugehörigen sekundären Alkohol über, welcher wegen seiner Beziehungen zum Benzon Chinit genannt wurde; derselbe tritt dabei in seinen beiden isomeren Formen, dem cis- und trans-Chinit, auf:

cis-Chinit trans-Chinit



Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure wurde der Chinit, einerlei ob man die cis- oder trans-Form anwendet, in das trans-Dibromderivat übergeführt, und dieses lieferte beim Kochen mit Chinolin das Dihydrobenzol:

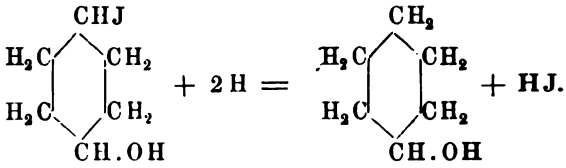


Der Kohlenwasserstoff enthält zwei Äthylenbindungen, da er mit Brom zu dem Tetrabromid, $C_6H_8Br_4$, zusammentritt.

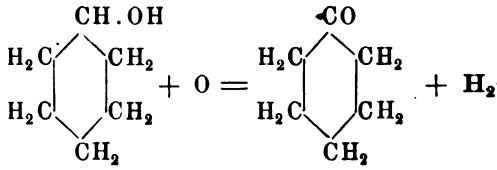
Aus dem Chinit entstand durch Einwirkung von Jodwasserstoff das entsprechende Dijodcyklohexan, welches in einer festen und einer flüssigen Modifikation erhalten wurde. Bei gemäßigter Einwirkung der Jodwasserstoffsäure wurde nur das eine Hydroxyl unter Bildung des Jodhydrins, $C_6H_{10}J.OH$, oder Jodcyklohexanols angegriffen. Letzteres lieferte beim Erhitzen mit Chinolin das Tetrahydrophenol, $C_6H_9.OH$, ein nach Caprylalkohol riechendes Öl, welches Kaliumpermanganat sofort

[1]) Ann. Chem. Pharm. **211**, 321 (1882).

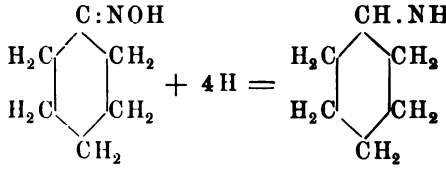
reduziert. Zinkstaub und Essigsäure führen das Jodcyklohexanol in Cyklohexanol über:



Letzteres zeigt sich bei niederer Temperatur fest; es riecht fuselartig und ist gegen Kaliumpermanganat völlig beständig. Salpetersäure oxydiert es zu Adipinsäure, ein Beweis, daß der Cyklohexanring in den genannten Derivaten vorhanden ist. Sonst zeigt es den Charakter aliphatischer, gesättigter Alkohole. Durch gemäßigte Oxydation geht es in Ketohexamethylen über:

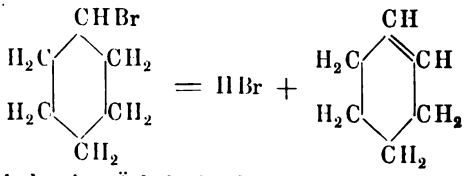


welches v. Baeyer zum Vergleich durch trockene Destillation von pimelinsaurem Calcium darstellte. Das Oxim des Ketocyklohexans liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Hexamethylenamin:



Letzteres ist ein coniinähnlich riechendes Öl, welches begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Das Cyklohexanol tauscht beim Erhitzen mit rauchender Brom- und Jodwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur sein Hydroxyl gegen Brom und Jod aus. Das gebildete Bromcyklohexan gibt beim Erhitzen mit Chinolin Tetrahydrobenzol:



Letzteres enthält eine Äthylenbindung und nimmt daher zwei Atome Brom auf. Mit Nitrosylchlorid entsteht ein Nitrosochlorid; Amylnitrit und Salpetersäure erzeugen, wie beim Amylen[1]), das Nitrosat,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 245, 243 (1888); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 229 (1893).

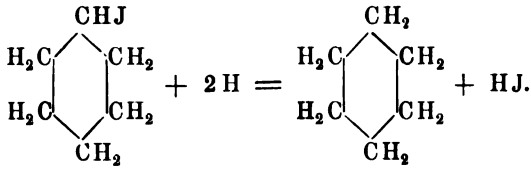
$$C_6H_{10}<^{NO}_{O.NO_2},$$

Natriumnitrit und Essigsäure das Nitrosit,

$$C_6H_{10}<^{NO}_{O.NO},$$

welche beständige Körper sind.

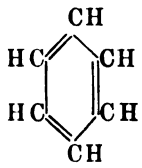
Das Jodcyklohexan liefert schließlich, mit Essigsäure und Zinkstaub behandelt, das Cyklohexan



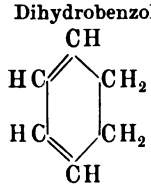
Der Kohlenwasserstoff ist gegen Kaliumpermanganat beständig, nimmt kein Brom additionell auf und wird von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen.

Die erwähnten alicyklischen Körper zeigen, wie ersichtlich, in ihren Eigenschaften die gleiche Abstufung der letzteren, wie die entsprechenden Hydroderivate der Benzolcarbonsäuren; sie werden in den folgenden Formeln veranschaulicht:

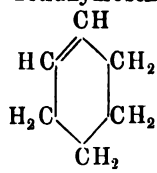
Benzol



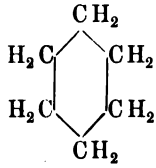
Dihydrobenzol



Tetrahydrobenzol



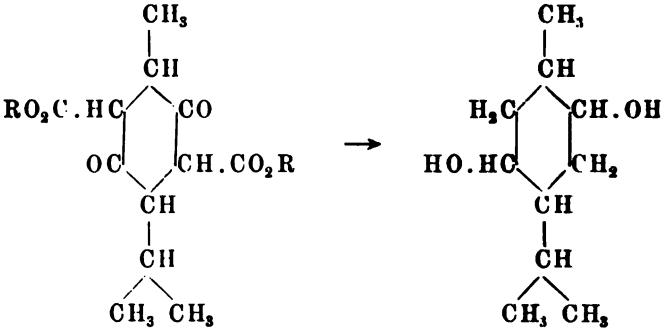
Hexahydrobenzol (Cyklohexan)



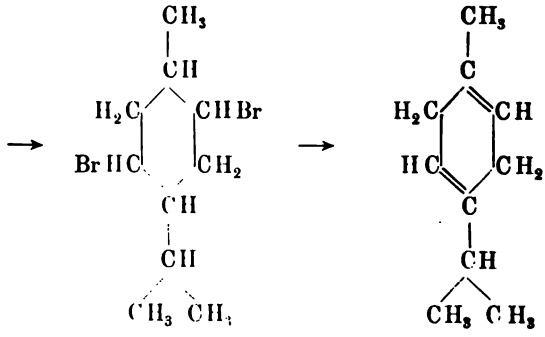
Aus dem aromatischen Körper ist bei der Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen eine alicyklische, ungesättigte Verbindung mit zwei Äthylenbindungen, das Dihydrobenzol, unter totaler Veränderung seiner Eigenschaften entstanden; bei weiterer Hydrierung bleibt die alicyklische Natur der Produkte beibehalten. In dem Tetrahydrobenzol liegt fortwährend eine ungesättigte Substanz mit nur einer Äthylenbindung, im Hexahydrobenzol, dem gesättigten Endprodukt der Hydrierung, ein Körper mit den Eigenschaften der Methankohlenwasserstoffe vor.

Von den alkylsubstituierten Succinylbernsteinsäureestern ausgehend stellte v. Baeyer[1]) alkylierte Chinite und daraus ähnliche Derivate wie die obigen dar. Von besonderem Interesse ist unter diesen das Methylisopropyldihydrobenzol, $C_{10}H_{16}$, welches den Terpenen isomer und nahe verwandt ist. Seine Synthese hatte folgende Zwischenstufen durchzumachen:

Methylisopropylsuccinylbernsteinsäureester → Methylisopropylchinit



→ Methylisopropyldibromcyklohexan → Methylisopropyldihydrobenzol

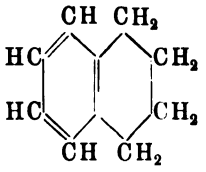


d) Die Hydrierung von Naphtalin und seiner Derivate.

Die Arbeiten Bambergers[2]) über die Hydroprodukte der Naphtylamine und Naphtole ergänzen in jeder Hinsicht die Untersuchungen Baeyers über die hydrierten Phtalsäuren, von denen sie unabhängig entstanden sind, in bezug auf das allgemeine Verhalten der alicyklischen Verbindungen. Jene Hydroprodukte haben den gesättigten Charakter

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 232 (1893). — [2]) Ibid. **20**, 291 1887); **21**, 847, 1112, 1786, 1892 (1888); **22**, 625, 767, 777, 943, 951, 1292 1311, 1374, 1760, 1912 (1889); **23**, 197, 215, 291, 876, 885, 1124 (1890).

der völlig hydrierten Ringkörper. Zugleich sind sie auch Benzolverbindungen, indem sie von dem asymmetrisch hydrierten Naphtalin



ableitbar sind, welches einen Benzolkern mit einem Tetrahydrobenzolkern kombiniert enthält.

Daß dem Naphtalin in höherem Maße additionelle Eigenschaften als dem nahe verwandten Benzol zukommen, ist schon durch die Arbeiten Laurents über die Einwirkung von Chlor auf Naphtalin bekannt. Er erhielt dabei, neben Substitutionsprodukten, das Dichlorid, $C_{10}H_8Cl_2$, und das Tetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$[1]). Da letzteres bei der Oxydation zu Phthalsäure oxydiert wird, enthält es die additionellen Atome an einem und demselben Benzolringe. Ferner hatte Baeyer ein Tetrahydronaphtalin durch Erhitzen von Naphtalin mit Jodphosphonium dargestellt[2]); derselbe Kohlenwasserstoff entsteht nach Gräbe[3]) unter Anwendung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 220 bis 240°. Er wird leichter als Naphtalin zu Phtalsäure oxydiert und enthält anscheinend auch die additionellen Atome an einem und demselben Ringsysteme des bicyklischen Naphtalins.

Die allgemeinen Ergebnisse seiner umfassenden Untersuchungen stellte Bamberger in folgenden drei Sätzen zusammen[4]).

„Im Naphtalin und denjenigen seiner Derivate, in welchen jedes der acht Kohlenstoffatome mit nur einwertigen Radikalen verbunden ist, existieren zwei Kohlenstoffsysteme, von welchen das eine kein Benzolring ist, zu einem solchen aber dadurch wird, daß das andere System vier Atome Wasserstoff aufnimmt." — (Satz I.)

„Wenn von den zwei Kohlenstoffsystemen des Naphtalins und seiner Derivate das eine vier Atome Wasserstoff aufnimmt, so übernimmt es damit die Funktionen einer offenen (aliphatischen) Kette." — (Satz II.)

„Die Wirkung der vierfachen Hydrierung in der Naphtalingruppe besteht darin, daß das Reaktionsprodukt sich wie ein Benzolabkömmling mit aliphatischen Seitenketten verhält. Der hydrierte Teil wird zum Träger der aliphatischen, der nichthydrierte zum Träger der Benzolfunktionen." — (Satz III.)

---

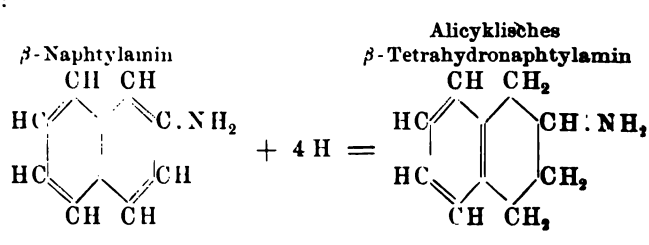
[1]) Ann. chem. Pharm. 8, 8 (1833). — [2]) Ibid. 155, 276 (1870). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 677 (1872); Gräbe und Guye, ibid. 16, 3028 (1883). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 257, 1 (1890).

Im folgenden werden hauptsächlich nur diejenigen Ergebnisse der Bambergerschen Arbeiten, welche für die Chemie der alicyklischen Verbindungen wichtig sind, ausführlicher beachtet. Seine Schlüsse betreffs der Konstitution des Naphtalins und der daraus durch Aufnahme von vier Wasserstoffatomen erhaltenen Verbindungen mit wahrer Benzolnatur sollen nur in dem Maße berücksichtigt werden, als sie für die erstere Frage von Interesse sind.

Bei der Hydrierung bediente sich Bamberger der von v. Baeyer entdeckten, sogenannten Natriumalkoholatmethode, welche früher hauptsächlich von Ladenburg zur Hydrierung von Pyridinverbindungen angewandt worden war. Bamberger modifizierte sie dahin, daß er statt des früher benutzten Äthylalkohols Amylalkohol in Anwendung brachte. Er ließ eine kochende amylalkoholische Lösung in kontinuierlichem Strahl zur Gesamtmenge des im Reaktionsgefäß befindlichen Natrium hinzufließen, wobei der Inhalt des Gefäßes fortwährend bei der Siedetemperatur des Amylalkohols gehalten wurde. Die Methode war für den Zweck sehr geeignet, weil bei ihrer Anwendung niemals mehr, aber auch niemals weniger als vier Wasserstoffatome aufgenommen wurden. Vereinzelt, z. B. bei der Hydrierung des Naphtalins selbst, konnte auch Äthylalkohol als wasserstoffabgebendes Material angewandt werden.

1. Die Hydroderivate der Aminonaphtaline.

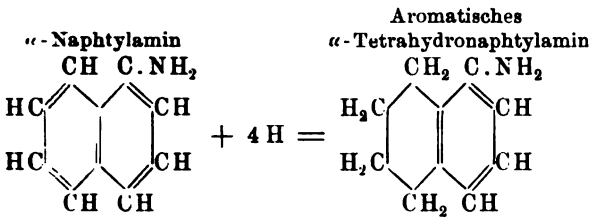
Als Ausgangsmaterial benutzte Bamberger teils α- und β-Naphtylamin und verschiedene Naphtylendiamine, teils die entsprechenden Naphtole. Je nach der Stellung der Substituenten im Naphthalinkern ist die Wirkung der Hydrierung verschieden, indem sie entweder derjenige System betrifft, welches den Substituenten enthält, oder das andere. Im ersten Falle — Bamberger nannte ihn „alicyklische" Hydrierung — resultieren Hydroderivate mit aliphatischen Funktionen, z. B. [1]):



Im zweiten Falle — dem der „aromatischen" Hydrierung — bleibt der aromatische Charakter der Ausgangssubstanz auch in ihren

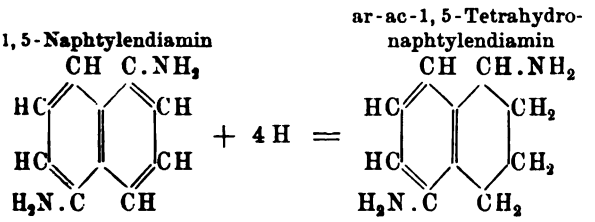
[1]) Da die Frage nach der Struktur des Naphtalins, welche von Bamberger eingehend behandelt wurde, hier nicht berücksichtigt wird, benutzen wir die gewöhnliche Gräbesche Naphtalinformel.

erstoffabkömmlingen erhalten, z. B.:



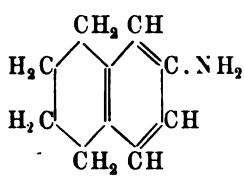
Die Verbindungen des ersten Typus wurden von Bamberger ac-Tetrahydronaphtalinderivate, die des zweiten Typus ar-Tetrahydronaphtalinderivate genannt.

Bei der Reduktion von binuklear substituierten Naphtalinderivaten ehen alicyklisch-aromatische Substanzen, z. B.:



deren Molekülen die Eigenschaften der Methan- und Benzolgruppe vereinigt sind.

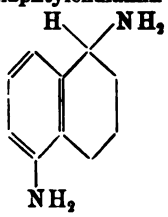
Während das α-Naphtylamin bei der Hydrierung mit Natrium und Amylalkohol nur das ar-Tetrahydro-α-naphtylamin erzeugt, treten bei der gleichen Behandlung des β-Naphtylamins, neben dem ac-Tetrahydro-β-naphtylamin (siehe oben), kleine Mengen des ar-Tetrahydronaphtylamins



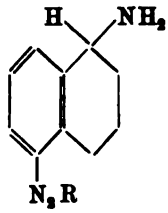
auf, d. h. der Wasserstoff wird zum kleineren Teil an dem nichtsubstituierten Kern fixiert. Letzterer zeigt nun dasselbe Verhalten wie das ar-Tetrahydro-α-naphtylamin und ist dem Anilin völlig vergleichbar.

Bamberger gelang es, eine zweite alicyklische Base aus dem oben genannten ac-ar-Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin darzustellen. Durch Diazotieren bei niedriger Temperatur wurde zunächst das ar-Diazoderivat dargestellt, welches in gewöhnlicher Weise zu dem entsprechenden ar-Hydrazin verwandelt wurde. In letzterem wurde nachher der Hydrazinorest durch Wasserstoff ersetzt:

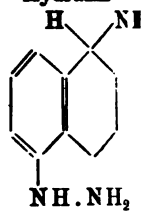
ac-ar-Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin



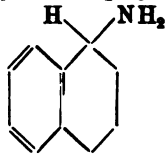
Diazoderivat



Hydrazin



ac-Tetrahydro-α-naphtylamin

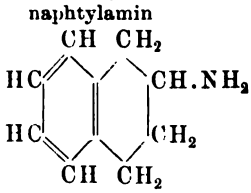


Das ac-Tetrahydro-α-naphtylamin zeigt nun bis in die kl Details das Verhalten des ac-Tetrahydro-β-naphtylamins und viel mehr den aliphatischen Basen als den aromatischen.

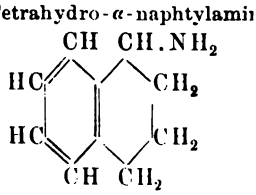
Die Bildung und Eigenschaften der beiden letzteren Bas halten den strengen Beweis dafür, daß bei der Hydrierung der V stoff nur dem einen Ringsystem des Naphtalins zugeführt wir daß der aliphatische Charakter der alicyklischen Basen allein a Vorhandensein der Gruppe $CH.NH_2$ beruht. Zum besseren Vers seien noch die beiden verschiedenen Klassen von tetrahy Naphtylaminen zusammengestellt:

I. Basen mit aliphatischer Funktion der Amidogruppe:

ac-Tetrahydro-β-naphtylamin

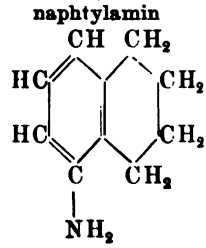


ac-Tetrahydro-α-naphtylamin

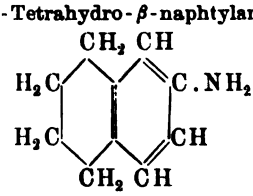


II. Basen mit aromatis Funktion der Amidogru

ar-Tetrahydro-α-naphtylamin



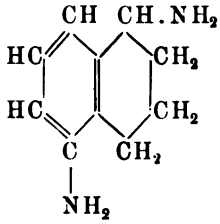
ar-Tetrahydro-β-naphtylami



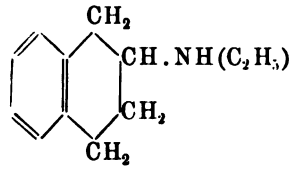
Zugefügt sei noch die oben erwähnte

I. Base mit sowohl aliphatischer als auch aromatischer Funktion der Amidogruppe:

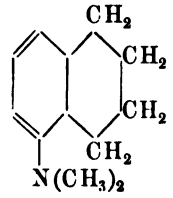
ac-ar-Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin



n primären Naphtylaminen wurden auch ihre N-Alkylverbin- der Reduktion unterworfen. Dadurch wurden aus den lverbindungen wieder ac-Tetrahydroderivate erhalten, z. B. hyl-β-naphtylamin die Verbindung:



methyl-α-naphtylamin dagegen das aromatische Derivat:



Körper verhält sich wie ein sekundäres aliphatisches Amin, wie Dimethylanilin. Der Ort, welchen die Ausgangsbasen dem len Wasserstoff zur Verfügung stellen, steht zur Stellung des renden Atomkomplexes in deutlich erkennbarer Beziehung. he Abkömmlinge wurden von Bamberger aus α-Naphtylamin, aphtylamin, α-Dimethylnaphtylamin und 1, 4-Naphtylen- licyklische dagegen aus β-Naphtylamin, β-Äthylnaphtylamin, lnaphtylamin und 1, 2-Dinaphtylamin erhalten.

oben mit I., II. und III. bezeichneten Typen von Amino- lassen sich in folgender Weise genauer charakterisieren.

ie alicyklischen Tetrahydronaphtylamine. ac-Tetra- naphtylamin und ac-Tetrahydro-β-naphtylamin zeigen zu- von dem als Ausgangsmaterial angewandten Naphtylamin bweichendes Verhalten.

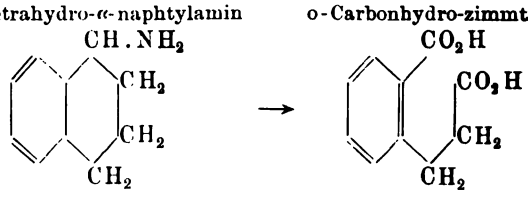
Das β-Naphtylamin z. B. ist eine Base von geringer Affinitätsgröße, ohne ammoniakalischen Geruch, ohne alkalische Reaktion, weder fähig, Kohlensäure zu fixieren, noch Schwefelkohlenstoff zur Bildung eines Sulfocarbaminats aufzunehmen. Es ist schon bei 0° von salpetriger Säure angreifbar, unter Bildung einer gewöhnlichen Diazoverbindung, und der Kombination mit Diazokörpern unter Erzeugung von Azofarbstoffen zugänglich.

Alle diese Eigenschaften haben die durch Wasserstoffaufnahme sich ableitenden ac-Tetrahydronaphtylamine eingebüßt. Sie gehören zu den stärksten organischen Basen; sie besitzen durchdringenden ammoniakalischen, piperidinähnlichen Geruch und stark alkalische Reaktion, bilden neutral reagierende Salze, absorbieren begierig und unter beträchtlicher Wärmetönung Kohlensäure, mit welcher sie zu neutralen und sogar sauren Carbonaten zusammentreten. Mit Schwefelkohlenstoff erzeugen sie schon bei 0° die entsprechenden Sulfocarbaminate, mit Diazoverbindungen geben sie keine Farbstoffreaktionen, treten vielmehr mit denselben zu fetten Diazoamidoverbindungen von der allgemeinen Formel $R.N_2.NHR'$ zusammen. Was den ac-Tetrahydronaphtylaminen ihr eigentümliches Gepräge aufdrückt, ist die Wirkungsart der salpetrigen Säure. Sie vereinigen sich damit zu gut kristallisierenden, leicht löslichen Nitriten, welche ohne Gefahr der Zersetzung aus kochendem Wasser umkristallisiert werden können[1]).

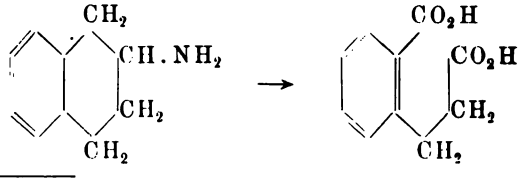
Diese Eigenschaften sind allen primären alicyklischen Tetrahydronaphtalinbasen eigen[2]). Die am Stickstoff alkylierten Basen zeigen in einigen Details, z. B. was die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff betrifft, unwichtigere Verschiedenheiten.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bilden die primären Basen unter Eröffnung des alicyklischen Ringes eine Orthodicarbonsäure des Benzols, welche noch den ganzen Kohlenstoffgehalt der ursprünglichen Base enthält: die Orthocarbonhydrozimmtsäure:

ac-Tetrahydro-α-naphtylamin → o-Carbonhydro-zimmtsäure



ac-Tetrahydro-β-naphtylamin



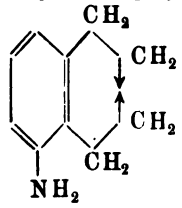
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 848 (1888). — [2]) Ibid. 22, 770 (1889).

Von Ferrichlorid werden die salzsauren Salze aller alicyklischen Basen affiziert. In der Kälte tritt keine, in der Hitze eine tief rotbraune Färbung auf. Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure werden sie nicht verändert. Reduzierende Eigenschaften fehlen ihnen gänzlich. Der Einfluß der Stellung der Aminogruppe ist bei den alicyklischen Basen erheblich vermindert. Während α- und β-Naphtylamin in mehrerer Hinsicht voneinander abweichen, sind ihre Hydroderivate einander sehr ähnlich und zeigen keinen Unterschied im Aussehen, Geruch, Oxydationsverhalten und Farbenreaktionen, auch kaum im Siedepunkt.

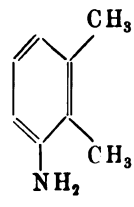
Nur im physiologischen Verhalten äußert sich ein bestimmender Einfluß der Stellung der Aminogruppe. Während ac-Tetrahydro-β-naphtylamin und andere ac-β-Basen starke Mydriasis und eine beträchtliche Temperaturerhöhung hervorbringen, ist das ac-Tetrahydro-α-naphtylamin in dieser Hinsicht indifferent. Trägerin der physiologischen Wirkung ist daher die Gruppe $CH.NH_2$ [1]), welche mit zwei völlig hydrierten Kohlenstoffatomen verbunden ist.

II. Die aromatischen Tetrahydronaphtylamine. Diejenigen Basen, welche die additionellen Wasserstoffatome in dem nicht substituierten Kern enthalten, zeigen das Verhalten der homologen Aminobenzole, mit denen sie gemäß folgenden Schemas vergleichbar sind:

ar-Tetrahydro-α-naphtylamin



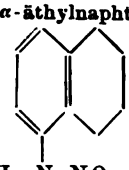
Xylidin



Ebenso entsprechen die N-alkylierten ar-Tetrahydronaphtylamine den um vier Wasserstoff ärmeren Gliedern der Benzolreihe. Die primären ar-Tetrahydrobasen sind in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich, ohne Reaktion auf Pflanzenfarbstoffe, ohne Verwandtschaft zur Kohlensäure und der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff bei niederen Temperaturen unzugänglich. Ihre Salze mit Mineralsäuren zeigen saure Reaktion. Sie besitzen ferner ein kräftiges Reduktionsvermögen, welches den Lösungen edler Metalle gegenüber zum Ausdruck kommt. Im Zusammenhang damit stehen die Farbreaktionen, welche sie sowohl mit Eisenchlorid als mit Kaliumbichromat in saurer Lösung geben. Sie werden von salpetriger Säure in wahre Diazokörper verwandelt, während sich ihre n-Alkylverbindungen wie die entsprechenden Anilinderivate verhalten: die sekundären liefern somit Nitrosamine, z. B.:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 777 (1889).

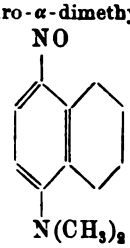
Nitrosoderivat des
ar-Tetrahydro-α-äthylnaphtylamins



$CH_3 . CH_2 . N . NO$

die tertiären gehen dagegen in Paranitrosobasen über, z. B.:

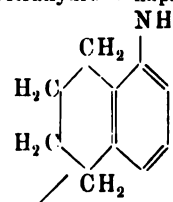
p-Nitrosoderivat des
ar-Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamins



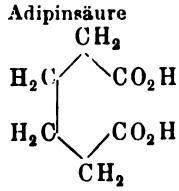
Mit Diazokörpern sind das ar-Tetrahydro-α-naphtylamin und andere aromatische Tetrahydronaphtylaminbasen zu Farbstoffen kombinierbar.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geben die ar-Tetrahydronaphtylamine, in diesem Falle unter Zerstörung des Benzolkernes, Adipinsäure:

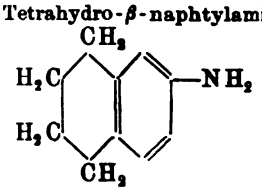
ar-Tetrahydro-α-naphtylamin



Adipinsäure



ar-Tetrahydro-β-naphtylamin

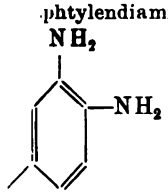


In den Siedepunkten zeigen die aromatischen und alicyklischen Tetrahydronaphtylamine bemerkenswerte Unterschiede. Beide Reihen sieden niedriger als die nicht hydrierten Substanzen, aber die Depression ist ungleich stärker, wenn der Wasserstoff im substituierten, als in dem nichtsubstituierten Kern aufgenommen wird, wie folgende Tabelle zeigt[1]):

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 772 (1889).

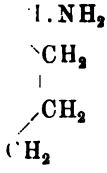
...aromatischen Diamins.
...unter Entwickelung von
...nganat verwandelte
...t werden konnte.
...der eine Sub-
...ichzeitig ar- und

...phtylendiamin



...arbonat bildete, ließ sich
...säure überführen. Letzteres
... erhalten wurde, ist dagegen
...nfarben alkalisch reagierte,
...igenschaften der alicyklischen

... Tetrahydro-1,5-amino-
Körpers, welche auf der Zer-
...dro-1,5-naphtylendiamins durch
...nde Konstitution zukommt:



eren Base sehr charakteristisch. Er
... den nachfolgend beschriebenen Tetra-
...shalb erwähnenswert.

...s. 22, 960 (1889).

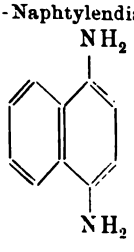
Ausdruck bringen. Bei Anwendung spezifisch aliphatischer Rea tritt die rechte Hälfte des Moleküls in Tätigkeit, während di neutral bleibt. Bei spezifisch aromatischen Reaktionen dageg der aromatische Charakter der linken Hälfte hervor, während di untätig bleibt. Endlich beteiligt sich das ganze Molekül an Reaktionen, welche sowohl den Aminen der Methan- als auch de Benzolreihe gemeinsam sind.

Seine aliphatische Natur zeigt Tetrahydro-1,5-naphtyle durch die starke Basizität, indem es Ammoniak aus seinen Salz treibt und auf Pflanzenfarbstoffe einwirkt. Auch der piperidinä Geruch, die kratzende Einwirkung seiner Dämpfe im Schlund cha siert den Körper als alicyklische Base. Sie zieht Kohlensäure Luft an und verbindet sich bei niedriger Temperatur mit Sc kohlenstoff mit explosionsartiger Heftigkeit. Zu den spezifisch tischen Eigenschaften gehören die Diazotierbarkeit und Verbind mit Diazokörpern der Benzolreihe zu Azofarbstoffen.

Seine Doppelnatur als alicyklisches und aromatisches Ami das Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin in seinem Verhalten zum Sc kohlenstoff. In der Kälte entsteht unter Beteiligung der alicyl Aminogruppe ein Sulfocarbaminat, welches noch die Reaktion aromatischen Amidogruppe zeigt. Im Gegenteil führt die Einw des Reagenzes in der Wärme zur Bildung eines indifferenten hydronaphtyldisulfoharnstoffes, welcher weder diazotierbar ist mit Diazosalzen kuppelt. An seinem Aufbau müssen sich s beiden Hälften des Moleküles beteiligt haben.

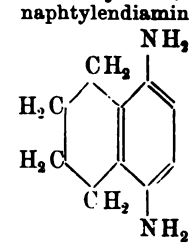
Bei dem Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin konnte die Hyd nur in einer einzigen Weise stattfinden. Die Frage, an welchen sich die vier hinzutretenden Wasserstoffatome bei unsymme Diaminen des Naphtalins verteilen würden, studierte Bamber sammen mit Schieffelin[1]) bei 1,2- und 1,4-Diaminonaphtali Antwort fiel im gleichen Sinne aus, wie bei den einfach am Basen. Beim letzteren, welches beide Substituenten in α-Stellu hält, entstand ein aromatisches Hydroderivat:

1,4-Naphtylendiamin



+ 4H =

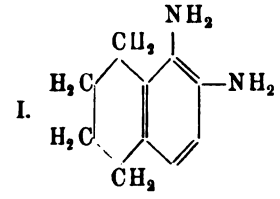
ar-Tetrahydro-1,4-naphtylendiamin



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 1374 (1889).

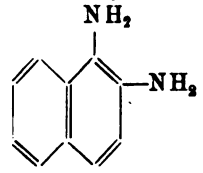
Das Produkt hatte alle Eigenschaften eines aromatischen Diamins. saure Oxydationsmittel wurde es unter Entwickelung von phtochinongeruch zersetzt. Mit Kaliumpermanganat verwandelte in Adipinsäure, woraus die Konstitution hergeleitet werden konnte. Aus dem 1,2-Naphtylendiamin dagegen, bei dem der eine Substi sich in der β-Stellung befindet, entstehen gleichzeitig ar- und trahydro-1,2-naphtylendiamin:

ar-Tetrahydro-1,2-naphtylendiamin

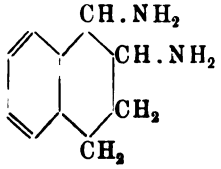


I.

1,2-Naphtylendiamin



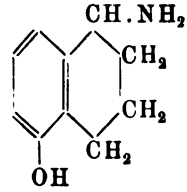
-Tetrahydro-1,2-naphtylendiamin



II.

Ersteres (Formel I.), welches kein Carbonat bildete, ließ sich er durch Kaliumpermanganat in Adipinsäure überführen. Letzteres mel II.), das nur in sehr kleiner Menge erhalten wurde, ist dagegen e kräftige Base, welche auf Pflanzenfarben alkalisch reagierte, Carbonat bildete und alle sonstigen Eigenschaften der alicyklischen en zeigte.

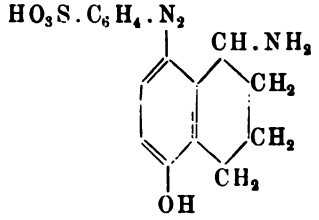
IV. Anhang: Alicyklisches Tetrahydro-1,5-aminonaphtol[1]). Die Entstehung dieses Körpers, welche auf der Zerung des Diazoderivates des Tetrahydro-1,5-naphtylendiamins durch asser beruht und dem folglich folgende Konstitution zukommt:



st für das Verhalten der letzteren Base sehr charakteristisch. Er ildet zugleich den Übergang zu den nachfolgend beschriebenen Tetraydronaphtolen und ist auch deshalb erwähnenswert.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 960 (1889).

Da das ac-Tetrahydro-1, 5-aminonaphtol die additionellen Wasserstoffatome in dem die Aminogruppe enthaltenden Ringe trägt, zeigt es die Eigenschaften der alicyklischen Basen. Es ist ein scharf nach Pflanzenbasen riechender, öliger Körper, welcher, mit Wasserdampf erhitzt, Kratzen im Schlunde erzeugt, alkalische Reaktion und starke Verwandtschaft zu Kohlensäure zeigt. Mit Eisenchlorid gibt das salzsaure Salz keine, in der Wärme eine rotbraune Färbung. Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugen keine Farbenreaktion. Wegen des ausgesprochenen Basencharakters wird der Körper, obwohl er ein Phenol ist, in Alkalien nicht gelöst. Die Phenoleigenschaften treten aber dadurch hervor, daß er mit Diazosalzen zu Azofarbstoffen kombinierbar ist. Mit Diazobenzolsulfonsäure reagiert er z. B. unter Bildung von Sulfophenylazo-ac-tetrahydro-1, 5-aminonaphtol, von folgender Konstitution:

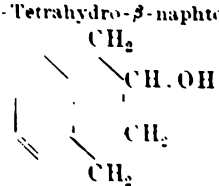


dessen Natriumsalz von Wasser mit dunkel bordeauxroter Farbe aufgenommen wird, und welches durch Chlornatrium aussalzbar ist. Die alicyklische Amidogruppe befähigt die Farbsäure, mit Mineralsäuren salzbildend zusammenzutreten.

2. Die Tetrahydroderivate der Naphtole.

Bamberger hat auch die beiden Naphtole auf ihr Verhalten gegen Natrium und Amylalkohol geprüft. Das β-Naphtol[1]) nimmt hierbei, wie β-Naphtylamin, vier Atome Wasserstoff gleichzeitig in den substituierten und in den unsubstituierten Kern auf. Die beiden entstehenden hydrierten Körper sind in ihren Eigenschaften gänzlich verschieden. Das Produkt der ersteren Reaktion:

ac-Tetrahydro-β-naphtol

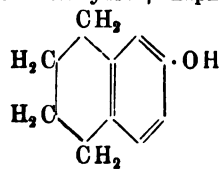


verhält sich wie ein sekundärer Fettalkohol: aus dem leicht kristallisierenden, alkaliloslichen und als Farbkomponente so wertvollen β-Naphtol ist durch die alicyklische Hydrierung ein zähflüssiges Öl geworden.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 197, 853 (1890).

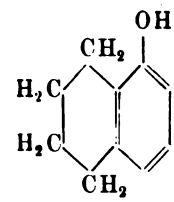
unlöslich in Alkalien und ohne Neigung, mit Diazoverbindungen farbstoffbildend in Kombination zu treten. Das andere Derivat

ar-Tetrahydro-β-naphtol



ist dagegen ein echtes Phenol, welches die Grundeigenschaften des β-Naphtols im großen und ganzen bewahrt hat (vgl. auch unten). Derselbe Körper entsteht auch beim Diazotieren des ar-Tetrahydro-β-naphtylamins.

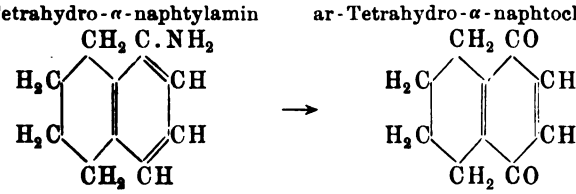
Bei der Reduktion von α-Naphtol[1]) wird dagegen der hinzutretende Wasserstoff — wie beim α-Naphtylamin — ausschließlich in den nicht hydrierten Kern aufgenommen, unter Bildung von ar-Tetrahydro-α-naphtol:



welches wieder die Eigenschaften eines Phenols besitzt. Sowohl das ar-Tetrahydro-β-naphtol, wie die letztgenannte Verbindung unterscheiden sich in charakteristischer Weise von den entsprechenden nicht hydrierten Naphtolen durch ihre wahre Phenolnatur. Während letztere im Gegensatz zum Phenol mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte in saure Schwefelsäureester übergehen (Nietzki[2]), treten die aromatisch hydrierten Abkömmlinge nicht in Reaktion[3]).

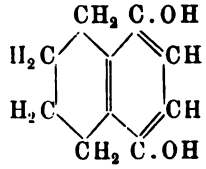
Die vierte Isomere, ac-Tetrahydro-α-naphtol, konnte dagegen nicht dargestellt werden, weil es an einer dafür geeigneten Methode fehlt[4]). Dagegen gelang es Bamberger[5]) durch Oxydation von ar-Tetrahydro-α-naphtylamin, welches sich auch hierin wie ein wahres Anilin verhält, mit Natriumbichromat und Schwefelsäure das entsprechende Chinon darzustellen:

ar-Tetrahydro-α-naphtylamin → ar-Tetrahydro-α-naphtochinon



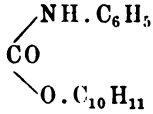
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 215 (1890). — [2]) Ibid. 15, 305 (1882). — [3]) Ibid. 23, 1127 (1890). — [4]) Ibid. 23, 199 (1890). — [5]) Ibid. 23, 1131 (1890).

Dieses Chinon ist ein echtes Parachinon der Benzolreihe und gleicht namentlich — sogar bis auf den Schmelzpunkt — dem o-Xylochinon. Ebenso wie Benzochinon ist es gelb gefärbt, leicht flüchtig, sublimierbar und riechend. Schweflige Säure führt es in das Hydrochinon, ar-Tetrahydro-α-naphtohydrochinon, über:

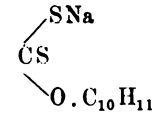


welches dem Benzohydrochinon sehr ähnlich ist. Bei vorsichtiger Oxydation liefert es zunächst ein Chinhydron von brauner Farbe, welches auch durch Vermischen kochender, wässeriger Lösungen des Chinons und Hydrochinons dargestellt werden kann. Kräftige Oxydationsmittel wandeln das Hydrochinon in das Chinon um.

Die Eigenschaften des einzigen Vertreters der im hydrierten Kern substituierten Hydroxylverbindungen, das obengenannte ac-Tetrahydro-β-naphtol, $C_{10}H_{11}.OH$, mögen hier noch etwas ausführlicher besprochen werden, da dabei eine Charakteristik für die Ringalkohole überhaupt gewonnen wird [1]). Wie die Alkohole der Methanreihe, bildet der Körper mit Fettsäuren beim Erhitzen unter Austritt der Elemente des Wassers Ester vom Typus $C_{10}H_{11}.O.CO.R$. Chlorwasserstoffsäure wirkt darauf ein unter Bildung des Chlorides $C_{10}H_{11}.Cl$. Mit Phenylcyanat vereinigt es sich bei gewöhnlicher Temperatur zu dem Urethan:



Seine Natriumverbindung fixiert Schwefelkohlenstoff zu dem Xanthogenat,



welches sich mit Kupfersalzen zu der Kupferverbindung umsetzt, die dem gewöhnlichen Kupferxanthogenat in Farbe, Löslichkeit und anderen Eigenschaften völlig gleicht.

Daß die Gruppe $>CH.OH$ allein der Träger dieser den Fettalkoholen zukommenden Eigenschaften ist, geht aus dem Angeführten mit voller Evidenz hervor. Da diese Gruppe zu einer cyklischen Kette gehört, brachten diese Beobachtungen Bambergers den Beweis dafür, daß die ringförmige Anordnung der Kernatome in sich für den allgemeinen Charakter einer Hydroxylverbindung ohne Belang ist. Die Phenolnatur der aromatischen Hydroxylderivate beruht einzig und allein

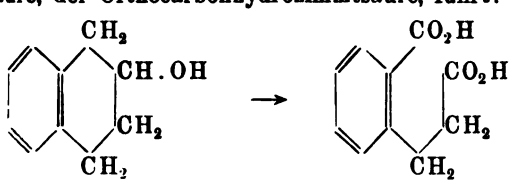
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 198 ff. (1890).

der eigentümlichen noch unbekannten Bindungsart der Kohlenstoff-
e im Benzolmolekül, welches bei Wasserstoffaufnahme verändert
d. Aus dem Phenol wird dadurch eine Hydroxylverbindung mit
n Eigenschaften der Fettalkohole, und dies, obwohl der Träger der
droxylgruppe fortwährend an der Ringbindung teilnimmt.

Bamberger weist[1]) auf die Ähnlichkeit hin, welche zwischen dem
thol[2]) und dem ac-Tetrahydro-β-naphtol besteht. Wie jenes in
then und Wasser zerfällt, spaltet dieses, z. B. beim Schmelzen mit
li, Wasser leicht ab, unter Bildung von Dihydronaphtalin. Ebenso
fallen seine Benzoë- und Essigsäureester leicht in den Kohlenwasser-
f und die entsprechenden freien Säuren. Ferner spaltet sein Chlorid,
so leicht wie Bornylchlorid und Menthylchlorid, Chlorwasserstoff ab:

$$C_{10}H_{11}Cl = HCl + \underset{\text{naphtalin}}{\overset{\text{Dihydro-}}{C_{10}H_{10}}}.$$

Durch diese Reaktionen nähert sich das ac-Tetrahydro-β-naphtol
r den tertiären Fettalkoholen. Die zu erwartende Überführung in
entsprechende Keton gelingt dagegen nicht, indem die Oxydation
ch unter Ringsprengung weitergeht und zur Bildung einer zwei-
schen Säure, der Orthocarbonhydrozimmtsäure, führt:

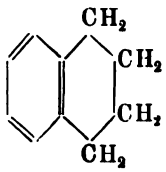


3. Dihydronaphtalin und Tetrahydronaphtalin.

Bei der Untersuchung der alicyklischen Amino- und Oxykörper
egneten Bamberger und seine Mitarbeiter dem Stammkohlen-
serstoff dieser Verbindungen, dem Tetrahydronaphtalin und dem
n zwei Wasserstoffatome ärmeren Dihydronaphtalin. Von letzteren
gehend, wurden einige weitere Derivate des Tetrahydronaphtalins
yklischer Natur dargestellt.

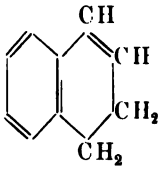
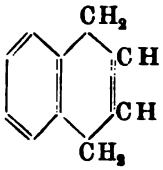
Das Tetrahydronaphtalin entsteht nach Bamberger und Bordt[3])
rch Diazotierung des ar-Tetrahydro-α-naphtylamins, Verwandlung
Diazoderivates in das Hydrazin und Kochen desselben mit Kupfer-
atlösung. Im Gegensatz zum Naphtalin ist es flüssig. Es zeigt
mtümlicherweise ungesättigten Charakter, färbt sich an der Luft
ählich braun, absorbiert in Schwefelkohlenstofflösung Brom und
ärbt Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung momentan. Diese
nschaften machen es fraglich, ob dem Tetrahydronaphtalin die
rtete Konstitution:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 200 (1890). — [2]) Vgl. Arth, Ann.
. phys. [6] **7**, 433 (1886). — [3]) Ber. d. deutsch chem. Ges. **22**, 631 (1889).

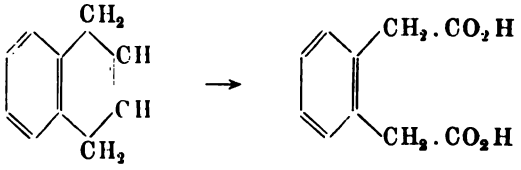


zukommt.

Eine Äthylenbindung enthält dagegen das Dihydronaphtalin sicher. Zwischen den zwei möglichen Formelbildern

I.  II. 

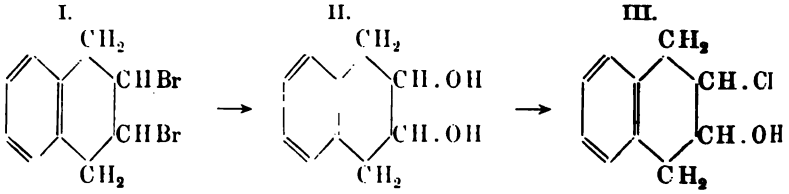
entscheidet der Umstand zu Gunsten der Formel II., welche den Körper als den Stammkohlenwasserstoff des α-Naphtochinons erscheinen läßt, daß er, nach Durchlaufung verschiedener Zwischenstadien, schließlich zur o-Phenylendiessigsäure oxydierbar ist:



Dihydronaphtalin entsteht sowohl durch direkte Hydrierung des Naphtalins, unter Anwendung von Natrium und Äthylalkohol[1]), als durch Abspaltung von Wasser aus ac-Tetrahydro-β-naphtol[2]), von Chlorwasserstoff aus ac-Hydro-β-naphtylchlorid[3]), sowie von Ammoniak aus ac-Tetrahydro-β-naphtylamin.

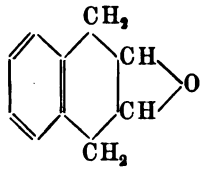
Seinem Verhalten nach bildet es das völlige Analogon zum Äthylen. Es nimmt leicht zwei Atome Brom auf, unter Bildung eines Dibromids (I.), welches beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung das entsprechende Glykol (II.) liefert. Letzteres wird durch erhitztes Chlorwasserstoffgas in das Chlorhydrin (III.) verwandelt, und dieses ist durch alkalische Agenzien in das entsprechende Oxyd (IV.) überführbar:

I. II. III.

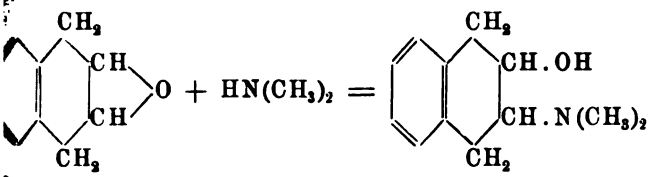


[1]) Bamberger und Lodter, Ann. Chem. Pharm. **288**, 74 (1895); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1833 (1893). — [2]) Ibid. **23**, 201 (1890). — [3]) Ibid. **23**, 202 (1890).

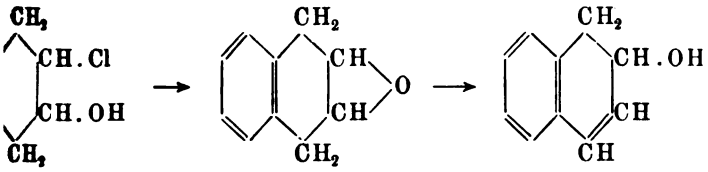
IV.



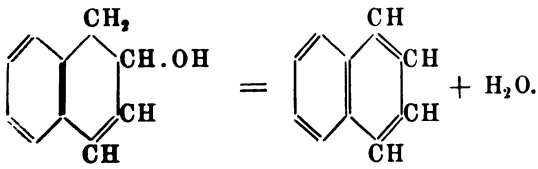
trahydronaphtylenoxyd zeigt ebenfalls die weitgehendste Analogie m Äthylenoxyd. Es fixiert die Elemente des Chlor- und Brom-stoffs unter Bildung der entsprechenden Chlor- und Bromhydrine. durch den Spannungszustand innerhalb der Oxydgruppe bedingte fähigkeit geht so weit, daß es einer alkoholischen Ferrichlorid-Salzsäure entzieht und das Metalloxyd ausfällt; hierbei resultiert ydronaphtylenchlorhydrin. Mit Wasser erzeugt das Oxyd, ob-schwieriger, das Tetrahydronaphtylenglykol; mit organischen wie Dimethylamin, Diäthylamin, Pipiperidin usw., entstehen che Alkine, z. B.:



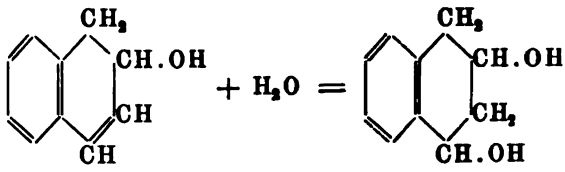
berläßt man das Tetrahydronaphtylenchlorhydrin längere Zeit nwirkung eines Alkalis, so lagert sich das zuerst entstandene in das isomere Dihydronaphtol um:



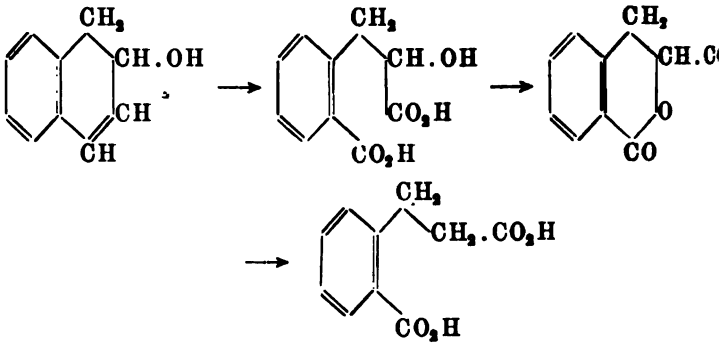
sterer Körper zeigt den Charakter eines ungesättigten ali-hen Alkohols. Er ist unlöslich in Alkalien, ohne Einwirkung salze und entfärbt Kaliumpermanganat und Bromlösung augen-h. Natrium löst sich in seiner absolut-ätherischen Lösung unter stoffentwickelung. Schon eine Spur einer Mineralsäure genügt, ne Umwandlung in Naphtalin zu bewirken:



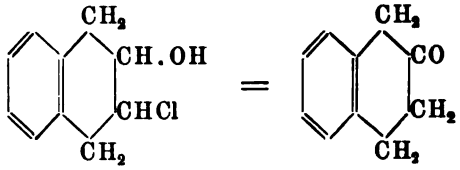
t Wasser vereinigt sich das Dihydronaphtol zu einem zwei-n Alkohol, welcher wahrscheinlich Tetrahydronaphtylen-m-glykol



darstellt. Kaliumpermanganat oxydiert das Dihydronaphtol zu einbasischen Laktonsäure, welche von Jodwasserstoff und Phosp Orthocarbonhydrozimmtsäure übergeführt wird:



Unter der Einwirkung schwach alkalischer Agenzien geht T hydronaphtylenchlorhydrin in Monoketotetrahydronaphtalin über, we dem Ketocyklohexan entspricht:



und das Verhalten gesättigter Ketone zeigt.

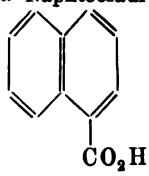
Die Hydrierungsarbeiten Bambergers und seiner Schüler i Naphtalinreihe haben also, wie ersichtlich, zu dem Ergebnis ge daß die Derivate des einkernig hydrierten Naphtalins Eigensch aufweisen, welche sie vom Naphtalin und dessen Substitutionsprod vollkommen unterscheiden. Dagegen zeigen sie in chemischer Hi eine fast vollständige Übereinstimmung mit den aliphatischen bindungen.

4. Die Hydrierung der Carbonsäuren des Naphtalin

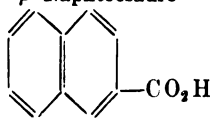
a) Die Hydronaphtoësäuren.

Um das Verhalten einbasischer Carbonsäuren bei der Hydr zu untersuchen, wurden die beiden Naphtoësäuren

α-Naphtoësäure



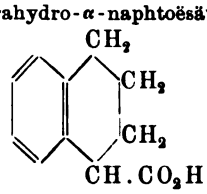
β-Naphtoësäure



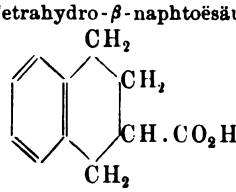
v. Baeyers Laboratorium von Schoder[1]) und Besemfelder[2]) driert. Etwas später erschien eine Mitteilung über denselben Gegen- ınd von v. Sowinski[3]), welche v. Baeyer zu einer Zusammenstellung r Resultate von Schoder und Besemfelder veranlaßte[4]).

Die Hydrierung der Naphtoësäuren führte nur zur Bildung von - und Tetrahydroderivaten, wegen des Vorhandenseins des zweiten nzolringes, welcher nicht angegriffen wird. Die Dihydrosäuren haben eder den Charakter von ungesättigten Fettsäuren, während die Tetra- drosäuren gesättigt sind, da sie einerseits den Benzolkern, welcher n additiven Reaktionen nicht affiziert wird, andererseits das gesättigte cyklische Element von vier Methylengruppen enthalten:

Tetrahydro-α-naphtoësäure

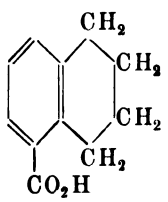


Tetrahydro-β-naphtoësäure



› Dihydrosäuren addieren demnach Brom und Bromwasserstoff und :färben alkalische Permanganatlösung (S. 44) sofort. Die Tetra- drosäuren sind gegen das letztere Reagens kürzere Zeit stabil und ·binden sich mit Bromwasserstoff nicht. Brom wirkt auf das Chlorid r α-Säure substituierend ein; die β-Säure bleibt in freiem Zustande angegriffen.

Beiläufig ist zu erwähnen, daß Bamberger und Bordt[5]) eine itte isomere Säure, und zwar von ar-Tetrahydro-α-naphtylamin (S. 61) sgehend, dargestellt haben, welcher auch reduzierende Eigenschaften gehen. In dieser Säure befindet sich das Carboxyl an dem Benzolkern, näß der Formel

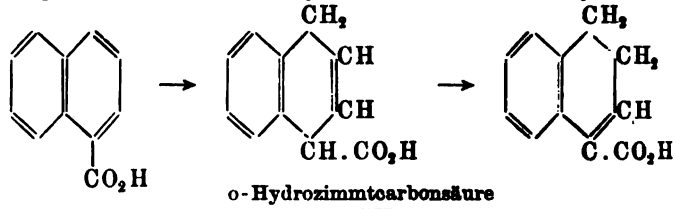


[1]) Die Reduktionsprodukte der α-Naphtoësäure von Robert Schoder, ıug.-Diss. Würzburg 1890. — [2]) Über die Reduktionsprodukte der Naphtoësäure von E. R. Besemfelder, Inaug.-Diss. Stuttgart 1890. — Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 2354 (1891). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 266, › (1891). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 630 (1889).

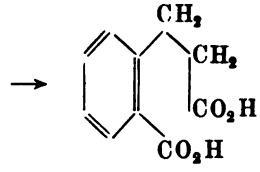
Zur Bezeichnung der durch Hydrierung erhaltenen Säuren benu v. Baeyer folgendes Schema:

Bei der Hydrierung der α-Naphtoësäure entsteht als erstes Prod die labile (wahrscheinlich Δ^2-) Dihydrosäure, welche beim Kochen Natronlauge in die stabile Δ^1-Dihydrosäure verwandelt wird, d Konstitution sicher feststeht, da sie bei der Oxydation die o-Carb säure der Hydrozimmtsäure liefert:

α-Naphtoësäure → Δ^2-Dihydrosäure → Δ^1-Dihydrosäure



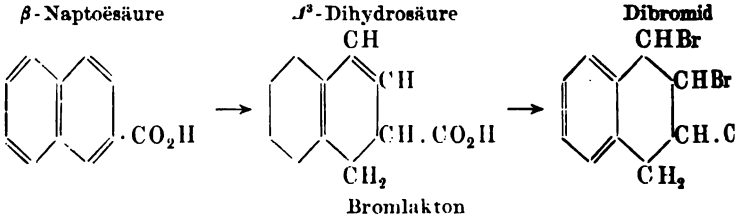
o-Hydrozimmtcarbonsäure



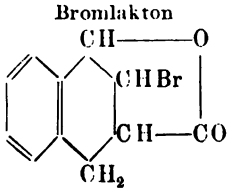
Sowohl die α-Naphtoësäure wie Δ^1- und Δ^2-Dihydro-α-naph säure werden von Natriumamalgam in der Wärme langsam, aber ständig zu der Tetrahydro-α-naphtoësäure reduziert.

In der β-Naphtoësäurereihe entsteht als erstes Hydrierungspro in der Kälte die Δ^3-Dihydrosäure, deren Konstitution dadurch bewi ist, daß ihr Dibromid mit Alkalien in ein Bromlakton übergeht; di die einzige Säure, deren Dibromid ein Bromatom in γ-Stellung Carboxyl enthält:

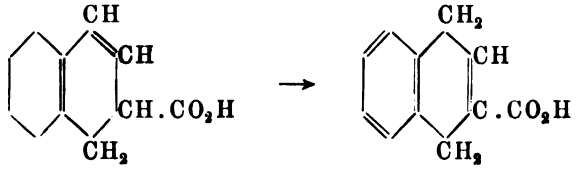
β-Naptoësäure → Δ^3-Dihydrosäure → Dibromid



Bromlakton



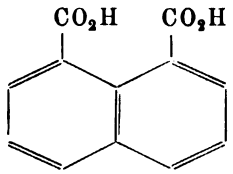
Natronlauge lagert die Δ^3-Dihydrosäure in die stabile Isomere um, welcher wahrscheinlich die Konstitution Δ^2- zukommt:



Die beiden Dihydrosäuren werden in der Kälte von Natriumamalgam nicht angegriffen, in der Wärme gehen sie langsam in die Tetrahydro-β-naphtoësäure über, welche auch beim Kochen von β-Naphtoësäure mit Natriumamalgam gebildet wird.

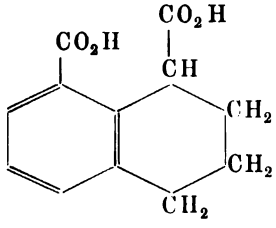
b) Hydronaphtalsäuren.

Durch Behandlung der Naphtalsäure, $C_{10}H_6(CO_2H)_2$, oder 1,8-Naphtalindicarbonsäure



mit Natriumamalgam erhielt Anselm[1]) eine mit Brom und Kaliumpermanganatlösung sofort reagierende Dihydrosäure, $C_{10}H_8(CO_2H)_2$, welche sich von dem unhydrierten Ausgangsmaterial vornehmlich dadurch unterschied, daß sie beim Schmelzen kein Anhydrid bildete. Ihre Konstitution ist nicht aufgeklärt worden.

Wird die Dihydronaphtalsäure mit Phosphor und konzentrierter Jodwasserstoffsäure erhitzt, so nimmt sie zwei weitere Wasserstoffatome auf [Zengelis[2])]. Die gebildete Tetrahydronaphtalsäure, $C_{10}H_{10}(CO_2H)_2$, geht beim Erhitzen leicht in ihr Anhydrid über und ist gegen Kaliumpermanganat in der Kälte beständig. Dies spricht dafür, daß die vier additionellen Wasserstoffatome in ein und dasselbe Benzolsystem des Naphtalins eingetreten wären, im Sinne der Formel:



Sonst sind die Hydronaphtalsäuren nur wenig untersucht.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 859 (1889). — [2]) Ibid. **27**, 2694 (1894).

e) Hydrierung von Benzolkohlenwasserstoffen vermittelst fein verteilter Metalle.

In einer Reihe von Abhandlungen haben Sabatier und Senderens[1]) gezeigt, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe sowie die Benzolkohlenwasserstoffe bei verhältnismäßig niedriger Temperatur Wasserstoff aufnehmen, wenn ihre mit Wasserstoff gemischten Dämpfe über gewisse fein verteilte Metalle, wie Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer und Platin geleitet werden. Stark katalytisch wirkt in dieser Hinsicht feines Nickelpulver.

Besonders leicht lassen sich die Benzolkohlenwasserstoffe durch reduzierten Nickelschwamm hydrieren[2]), so daß sich die Reaktion zu einer eleganten Darstellungsmethode des Cyklohexans und seiner Homologen gestaltet hat. Die Hydrierung des Benzols erfolgt schon bei 180°; bei demselben und seinen Homologen findet sie ohne Komplikationen bis 250° statt. Über 300° wirkt der Nickelschwamm zersetzend auf die gebildeten Hydrobenzole ein. Dieselben werden unter partieller Regenerierung der entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe und gleichzeitiger Bildung von Kohle, Methan und Kohlenstoff zerstört.

Bei der ersten Hydrierung wird gewöhnlich nur ein Gemisch des reduzierten und des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes erhalten, aber eine Wiederholung genügt zur Vollendung der Reduktion. In den rohen Reaktionsprodukte werden die unveränderten Benzolkohlenwasserstoffe durch rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure (1 : 2) in Nitroprodukte verwandelt, während die Cyklohexane intakt bleiben.

Während die katalytische Aktivität des Nickels auch nach 12 Stunden unverändert ist, wird nickelfreies Kobalt nach einigen Minuten inaktiv. Ebenso verhält sich Platinschwarz. Eisen-, Platin- und Kupferschwamm wirken bei 350 bis 400° nicht merklich hydrierend.

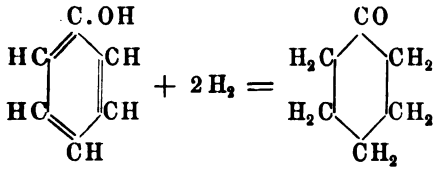
Die Reaktion verläuft bei dem Benzol und seinen Homologen mit Methylseitenketten ohne Komplikationen. Enthalten aber die Kohlenwasserstoffe längere Seitenketten (Äthyl, Propyl, Isopropyl), so bilden sich neben den normalen Produkten stets geringe Mengen anderer Cyklohexane, welche unter Spaltung der Seitenkette entstehen. Aus Äthylbenzol wird stets, neben Äthylcyklohexan, Methylcyklohexan erhalten. Propylbenzol liefert etwas Methyl- und Äthylcyklohexan. p-Cymol geht nur zu drei Viertel in 1,4-Methylisopropylcyklohexan über; der Rest besteht aus 1,4-Dimethyl- und 1,4-Methyläthylcyklohexan. Styrol geht in Äthylcyklohexan über.

Die Terpene addieren je nach ihrer Konstitution zwei oder vier

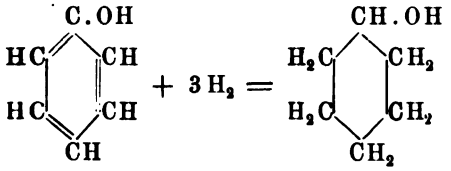
[1]) Compt. rend. **124**, 616, 1358 (1897); **128**, 1173 (1899); **130**, 250, 1559, 1628, 1761 (1900); **131**, 40, 187, 267 (1900); **134**, 1127, 1185 (1902); **135**, 87 (1902); Bull. Soc. chim. **25**, 671 678 (1901). — [2]) Compt. rend. **132**, 210, 566, 1254 (1901).

erstoff. Sowohl Limonen, Sylvestren und Terpinen, wie
n geben Methylisopropylcyklohexane. Pinen und Camphen
gegen nur zwei Atome Wasserstoff auf, unter Bildung der
den Hydroderivate, $C_{10}H_{18}$. Naphtalin wird bei 200° zu
aphtalin, Acenaphten zu Tetrahydroacenaphten, $C_{12}H_{14}$,

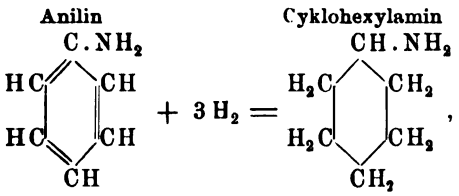
n allerletzten Zeiten haben Sabatier und Senderens[1]) ge-
ß auch einwertige Phenole und Anilin, sowie seine Alkyl-
nd Homologen vermittelst Nickelschwamm sich hydrieren
wöhnliches Phenol wird teils in Cyklohexanon:



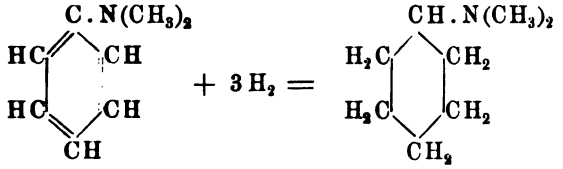
dohexanol verwandelt:



nd Toluidin liefern Cyklohexylamin bzw. Methylcyklohexyl-
:



ilin geht in das Dimethylderivat des Cyklohexylamins über usw.:



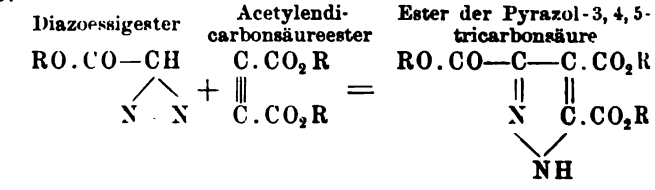
h die gebildeten alicyklischen Verbindungen in andere Deri-
yklohexans leicht überführen lassen[2]), so ist die Methode
ier und Senderens auch zur Bereitung von Ausgangs-
r weitere Synthesen anwendbar.

---

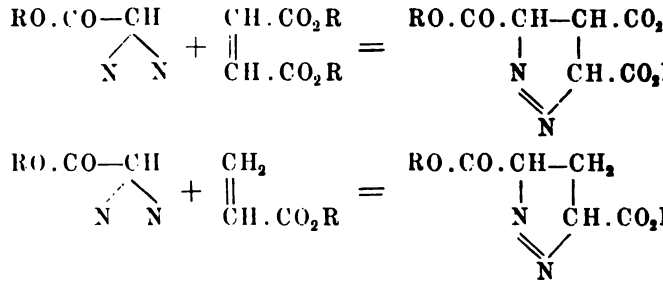
pt. rend. **137**, 1025 (1903); **138**, 457, 1257 (1904). — [2]) Vgl.
ıd Mailhe, ibid. **138**, 1321 (1904); **139**, 343 (1904).

7. Bildung alicyklischer Verbindungen mittels des Diazoessigesters und des Diazomethans.

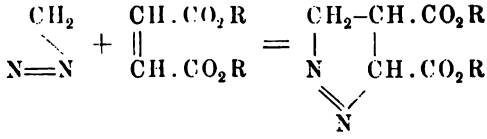
Der von Curtius entdeckte Diazoessigester wurde von Buchner zu synthetischen Zwecken benutzt, welche in der Darstellung von Trimethylenpolycarbonsäuren resultierten. Derselbe wies nach, daß auch gesättigte Verbindungen der aliphatischen Reihe, besonders Ester ungesättigter Säuren, mit dem Reagens leicht additionell reagieren unter Bildung von Produkten, welche sich als Derivate des Pyrazols bzw. Pyrazolins gezeigt haben. So erhielt er unter Anwendung von Acetylendicarbonsäureester den Ester der Pyrazol-3, 4, 5-tricarbonsäure:



von Fumarsäureester oder Acrylsäureester die Ester der entsprechenden Pyrazolintri- und -dicarbonsäuren usw.:



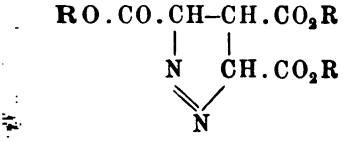
Nach der Entdeckung des Diazomethans seitens v. Pechmann wurde die Kondensationsfähigkeit auch dieses Körpers mit ungesättigten Verbindungen konstatiert. So erhielt letzterer Forscher aus Fumarsäureester vermittelst Diazomethan den Pyrazolin-4, 5-dicarbonsäureester[2]):



[1]) Buchner und Curtius, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2377 (18 Buchner, ibid. **21**, 2637 (1888); **22**, 842, 2165 (1889); **23**, 701 (1890); 1147 (1892); **26**, 258 (1893); **27**, 868, 877, 879, 3250 (1894); **34**, 345 (19 **36**, 3502, 3509, 3774, 3782 (1903); **37**, 931 (1904); Ann. Chem. Pharm. 214 (1892); **284**, 197 (1895). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1890 (18

Die erhaltenen Pyrazolinderivate zerfallen bei der Destillation in Stickstoff und Carbonsäureester des Trimethylens, z. B.:

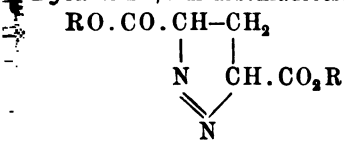
Pyrazolin-3, 4, 5-tricarbonsäureester



$$= \text{RO.CO.HC}\begin{cases}\text{CH.CO}_2\text{R}\\ \text{CH.CO}_2\text{R}\end{cases} + \text{N}_2;$$

Trimethylen-1, 2, 3-tricarbonsäureester

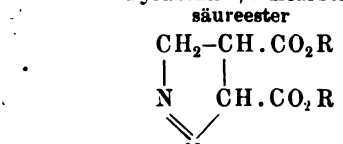
Pyrazolin-3, 5-dicarbonsäureester



$$= \text{RO.CO.HC}\begin{cases}\text{CH}_2\\ \text{CH.CO}_2\text{R}\end{cases} + \text{N}_2;$$

trans-Trimethylen-1, 2-dicarbonsäureester

Pyrazolin-4, 5-dicarbonsäureester



$$= \text{H}_2\text{C}\begin{cases}\text{CH.CO}_2\text{R}\\ \text{CH.CO}_2\text{R}\end{cases} + \text{N}_2.$$

trans-Trimethylen-1, 2-dicarbonsäureester

Die aus den Estern durch Verseifung erhaltenen Säuren gehören der trans-Reihe an, enthalten also zwei Carboxyle auf verschiedenen Seiten der Ringebene.

Die erste im Jahre 1885 von Buchner in Gemeinschaft mit Curtius ausgeführte Arbeit über die Addition des Diazoessigesters an ungesättigte Verbindungen betraf die Einwirkung desselben auf Benzolkohlenwasserstoffe[1]). Hierbei sind die Additionsprodukte nicht isolierbar, sondern es entstehen unter Entweichen von Stickstoff Ester einbasischer Säuren. Mit Toluol z. B. findet die Reaktion in folgender Weise statt:

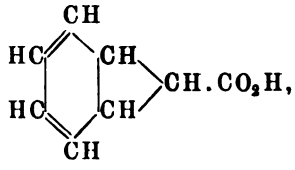
$$\text{C}_7\text{H}_8 + \text{CHN}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{N}_2;$$
$$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{KOH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_8\text{H}_9.\text{CO}_2\text{K}.$$

Ähnlich verhalten sich o-Xylol und Benzol.

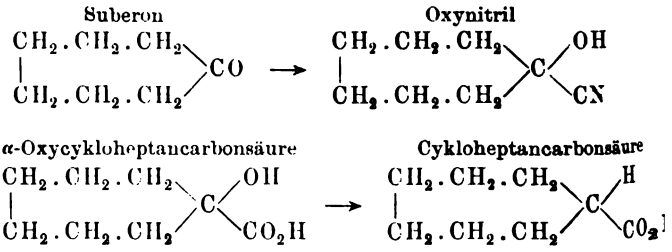
Buchner hat das Reaktionsprodukt aus Benzol mit Diazoessigester später zusammen mit Ling, Rapp und Jacobi näher untersucht[2]) und gefunden, daß die daraus durch Verseifung erhaltene Säure zwar die Zusammensetzung der Phenylessigsäure hat, aber ganz andere Eigenschaften besitzt. Die als Pseudophenylessigsäure bezeichnete ölige Säure nimmt successive 2, 4 und 6 Bromatome auf, das Tetrabromid

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2377 (1885). — [2]) Ibid. **29**, 106 (1896); **30**, 632, 1949 (1897); **31**, 399, 402, 2004, 2241, 2247 (1898); **32**, 705 (1899).

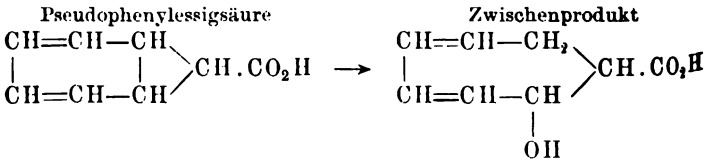
$C_7H_7Br_4.CO_2H$ läßt sich kristallisiert darstellen. Durch Überhitz wird der ursprüngliche Ester in p-Xylol übergeführt und sowohl S petersäure wie auch Kaliumpermanganat, welche sie momentan a greifen, oxydieren die freie Säure zu Terephtalsäure. Die Bildu des wohlcharakterisierten Tetrabromids läßt sich am besten d folgende Formel für die Pseudophenylessigsäure erklären:



wonach sie ein bicyklisches, aus einem Sechs- und einem Drei bestehendes System enthält. Die in dem Trimethylenring vorhand Spannung strebt zur Erweiterung des Systems zu einem Sieben Dies findet in der Tat beim Verseifen des Pseudophenylessigsä amides mit Alkalien statt, wobei eine feste isomere Säure, $C_7H_7.CO$ die α-Isophenylessigsäure[1]), vom Schmelzpunkt 71° entst welche dreifach ungesättigt ist, da sie dreimal Bromwasserstoff b 6 Atome Wasserstoff anlagert. Die durch letztere Reaktion entstand gesättigte Säure fand Buchner nun als mit der Cycloheptancarbonsä (Suberancarbonsäure), $C_7H_{13}.CO_2H$, identisch, welche durch folg Reaktionen aus dem Suberon, dessen Konstitution als Cyclohept feststeht, erhalten wird:

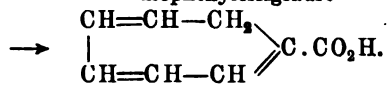


Also findet eine Aufspaltung des Dreiringes in der Pseudophenyless säure statt, eventuell unter intermediärer Anlagerung und Abspalt von Wasser:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 632 (1897); 31, 402 (1898).

α-Isophenylessigsäure



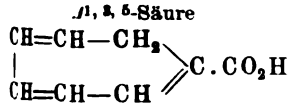
Ein weiteres Isomere, die sogenannte β-Isophenylessigsäure, hat aus der Pseudophenylessigsäure durch Überhitzen ihres Esters und Verseifen des Produktes (Buchner und Lingg[1]). Sie zeigt den Schmelzpunkt 55 bis 56°, gibt bei der Hydrierung ebenfalls die obige Heptancarbonsäure, ferner mit 2 Mol. Bromwasserstoff schon in der Kälte das Dihydrobromid der α-Isophenylessigsäure und endlich mit Brom in Eisessiglösung das gleiche Tetrabromid wie jene. Demnach enthält sie ebenfalls den Siebenring.

Sowohl α- wie β-Isophenylessigsäure geht bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge in eine dritte, flüssige Isomere, die γ-Isophenylessigsäure, über, deren Amid bei 94 bis 96° schmilzt.

Die β- und γ-Isophenylessigsäure hat nun Buchner[2]) mit zwei weiteren drei mit denselben isomeren Säuren identisch gefunden, die Einhorn in Gemeinschaft mit Tahara, Friedländer und Stätter[3]) als Abbauprodukte der Cocaalkaloide auffand. Der erste dieser als p-Methylendihydrobenzoësäuren bezeichneten Körper, eine Säure vom Schmelzpunkt 32°, stellt nun die vierte mögliche Isomere, die δ-Isophenylessigsäure, dar. Auf Grund ihrer Bildungsweise bzw. Umlagerungen stellt Buchner[2]) vorläufig folgende Konstitutionen für die vier Säuren auf:

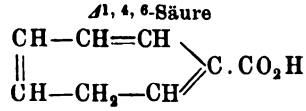
Cycloheptatriencarbonsäuren.

$\Delta^{1,3,5}$-Säure



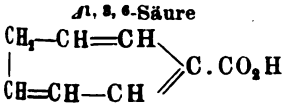
α-Isophenylessigsäure

$\Delta^{1,4,6}$-Säure



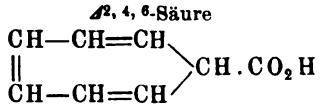
β-Isophenylessigsäure

$\Delta^{1,3,6}$-Säure



γ-Isophenylessigsäure

$\Delta^{2,4,6}$-Säure



δ-Isophenylessigsäure

Betreffs der Argumentierung für die Formeln wird auf die genannte Publikation sowie auf den speziellen Teil dieses Werkes verwiesen.

Auch einige Repräsentanten der acht theoretisch möglichen Cycloheptadiencarbonsäuren sowie der vier stellungsisomeren Cycloheptencarbonsäuren sind, von den dreifach ungesättigten Säuren ausgehend, dargestellt worden[4]). Ferner ist zu bemerken, daß auch ungesättigte

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 402 (1898). — [2]) Ibid. **31**, 2242 (1898). — [3]) Ibid. **26**, 324 (1893); **27**, 2823 (1894). Ann. Chem. Pharm. **280**, 67 (1897). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2243 (1898).

siebengliedrige Ringe imstande sind, mit Diazoessigester und Diazomethan zu reagieren[1]).

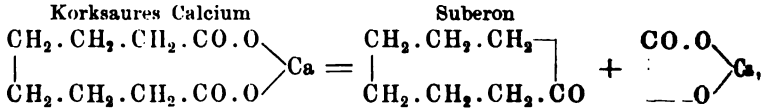
Die Methode von Buchner hat also viel zur Kenntnis der Cyklopropan- und Cycloheptanverbindungen beigetragen.

8. Bildung von Ketocycloparaffinen und ihre Anwendung in der Synthese.

a) Bildung von Ringketonen aus zweibasischen Säuren.

Die seit längerer Zeit bekannte Bildung von Aceton bei der trockenen Destillation von Bleizucker und Grünspan und die daraus sich ergebende allgemeine Darstellungsmethode von Ketonen aus den Salzen einbasischer Carbonsäuren hat sich auch auf gewisse Dicarbonsäuren übertragen lassen. Die älteste Beobachtung dieser Art ist die von Boussingault[2]) im Jahre 1836 entdeckte Bildung des sogenannten Suberons durch Destillation von Korksäure mit Kalk. Nach späteren Untersuchungen[3]) verläuft die Reaktion in normaler Weise; das Suberon stellt demnach das cyklische Heptamethylenketon dar:

Korksaures Calcium — Suberon



weil es bei der Oxydation in normale Pimelinsäure übergeht.

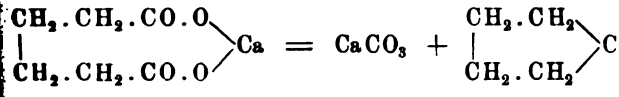
In der folgenden Zeit wurde zunächst nur die Bernsteinsäure derselben Behandlung unterzogen, aber ohne daß man die Bildung einer analogen Verbindung beobachtete. Kolbe[4]) konnte bei ihrer Destillation mit Kalk Propionsäure isolieren, und Funaro[5]) erhielt bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes der Bernsteinsäure neben einem Kohlenwasserstoff, C_7H_{12}, phenolartige Körper und ein Keton (Siedep. 215 bis 225°) von komplizierter Zusammensetzung. Erst vom Jahre 1889 an beginnen in dieser Hinsicht über die Säuren der Oxalsäurereihe systematische Untersuchungen, welche zur Entdeckung neuer Ringketone führten; sie zeigten aber zugleich, daß nur diejenigen Säuren, welche vier oder fünf Kohlenstoffatome zwischen den Carboxylen enthalten, die Ringketone in einigermaßen glatter Ausbeute liefern.

Die erste Mitteilung hierüber wurde von J. Wislicenus[6]) auf der Naturforscherversammlung 1889 in Heidelberg gemacht. Die voll-

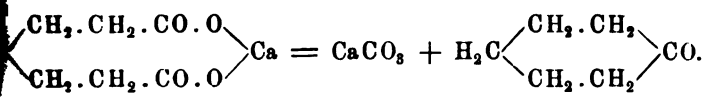
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 931 (1904). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **19**, 308 (1836). — [3]) v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1358 (1877); Crum Brown und Walker, Ann. Chem. Pharm. **261**, 119 (1891); Perkin jun., Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3249 (1885); Mager, Ann. Chem. Pharm. **275**, 356 (1893). — [4]) Ibid. **119**, 173 (1861). — [5]) Gazz. chim. ital. **11**, 274 (1882). — [6]) Tagebl. d. Naturforschervers. in Heidelberg **1889**, S. 227 bis 229.

e Arbeit wurde 1893 veröffentlicht[1]). Gleichzeitig beschäftigten ch andere mit demselben Thema. Zelinsky[2]) erhielt bei der n Destillation der $\alpha\alpha'$-Dimethyladipinsäure kleine Mengen igen Substanz, die als das entsprechende Dimethylketocyklo- angesprochen wurde. Semmler[3]) stellte aus der β-Methyl- äure das bei 141 bis 143° siedende β-Methylketocyklopentan l v. Baeyer[4]) fand das entsprechende Keton der Pimelinsäure, ocyklohexan, auf.

s Adipinsäure entsteht nach Wislicenus und Hentzschel[5]) opentamethylen:



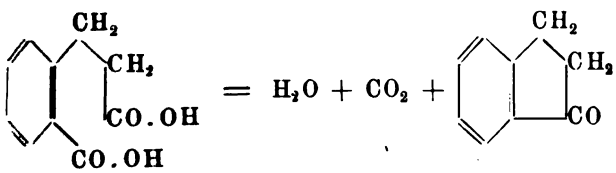
elinsäure liefert das Ketohexanmethylen (Wislicenus und [6]):



us den homologen Adipinsäuren und Pimelinsäuren ist in der Zeit eine Menge homologer Ketopenta- und Ketohexamethylene tellt worden (siehe unten).

Beim Anwachsen der Kohlenstoffkette geht die Ketonbildung r schwieriger von statten. Während die Ausbeute bei den oben nten Säuren verhältnismäßig gut ist, liefert das korksaure Cal- nur ziemlich wenig Suberon, neben größeren Mengen anderer kte. Aus dem Kalksalz der Azelaïnsäure erhielten Wislicenus Mager[6]) das Azelaïnketon, $C_8H_{14}O$, in nur geringer Menge.

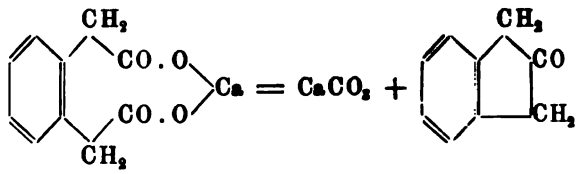
Auch aus ähnlich konstituierten Benzoldicarbonsäuren ließen sich licyklische Ringketone darstellen. J. Wislicenus gewann zu- n mit A. König[7]) durch trockene Destillation aus der Hydro- o-carbonsäure das α-Hydrindon:



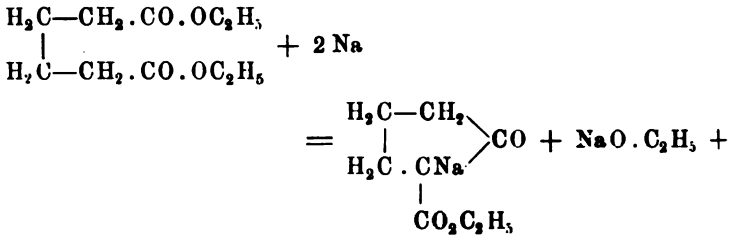
l mit H. Benedict[8]) aus Benzol-o-diessigsäure das β-Hydrindon:

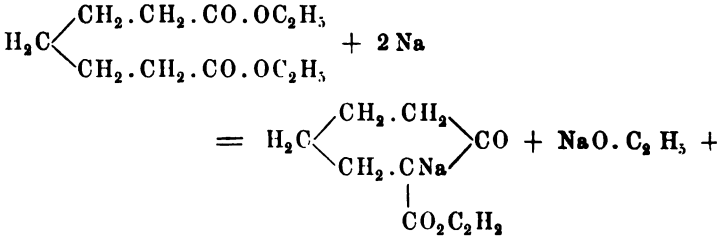
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 309 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. . **24**, 4091 (1891). — [3]) Ibid. **25**, 3517 (1892). — [4]) Ibid. **26**, 231 (1893). [5]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 312 (1893). — [6]) Ibid. **275**, 356 (1893). — bid. **275**, 341 (1893). — [8]) Ibid. **275**, 351 (1893).

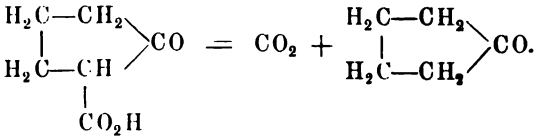


Bei niedriger Temperatur kondensieren sich, wie Dieckma im Jahre 1894 zeigte, die Säuren des Adipinsäure- und Pimelins typus in der Art der Acetessigestersynthese durch Einwirkung Natrium auf die Dialkylester. Es entstehen unter Abspaltung Alkohol die Natriumverbindungen der β-Ketopentamethylen- und β-hexamethylenmonocarbonsäureester, z. B.:





woraus die freien Ketoester und, nach Verseifung und Kohlend abspaltung, die entsprechenden Ringketone entstehen, z. B.:



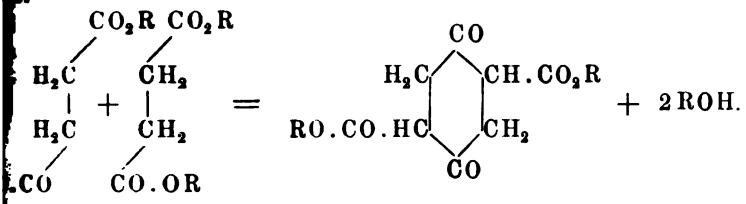
Durch Reduktion der Ketonsäuren entstehen weiter β-Oxys Die Ketonsäureester bilden ihrerseits Natriumverbindungen (siehe woraus durch Alkylhaloide homologe β-Ketonsäureester, β-Ketons sowie, durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus denselben, hon Ringketone erhalten werden können.

---

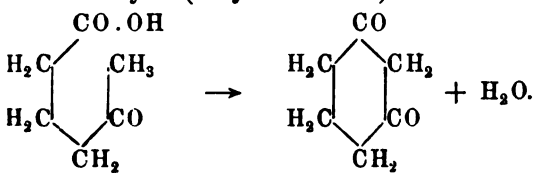
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 103, 2475 (1894); 33, 2670 (Ann. Chem. Pharm. 317, 27 (1901).

b) Darstellung von cyklischen Ketonen durch doppelte Kondensation.

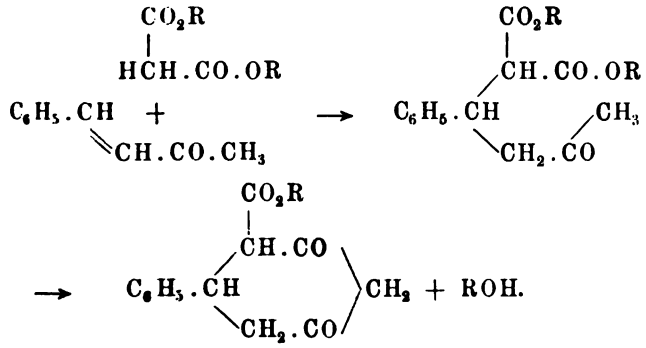
Die auf S. 36 besprochene Bildung des Succinylbernsteinsäureesters ling, 1844) findet unter Zusammenschweißen zweier Bernstein- reste statt, ähnlich wie Acetessigester aus 2 Mol. Essigester ent-



Wie Vorländer gezeigt hat, entstehen ähnliche Diketone, welche Ketogruppen in der Stellung 1, 3 enthalten, durch Einwirkung von iumäthylat auf δ-Ketonsäureester. Aus γ-Acetobuttersäure erhielt ,3-Diketohexamethylen (Dihydroresorcin [1]):

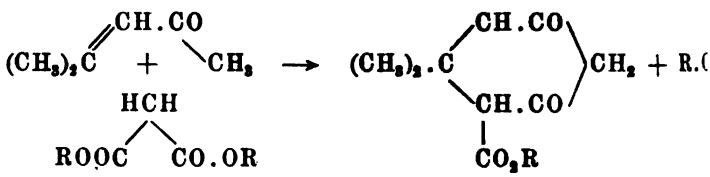


Derivate des 1, 3-Diketohexamethylens wurden durch Anlagerung Natriummalonsäureester an $\alpha\beta$- ungesättigte Ketone oder Keton- ester gebildet. In dieser Weise erhielt Vorländer [2]) aus Benzyliden- on die Phenyldihydroresorcylsäureester:



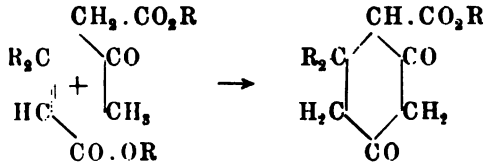
Mesityloxyd wird Dimethyldihydroresorcylcarbonsäureester er- ten [3]):

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2348 (1895). — [2]) Ibid. **27**, 2053 ff.; Michaël, ibid. **27**, 2126; Knövenagel, ibid. **27**, 2337. — [3]) Vor- der, Ann. Chem. Pharm. **294**, 253 (1896); vgl. Knövenagel, ibid. 289, (1896); Crossley, Journ. chem. Soc. **75**, 771 (1899).

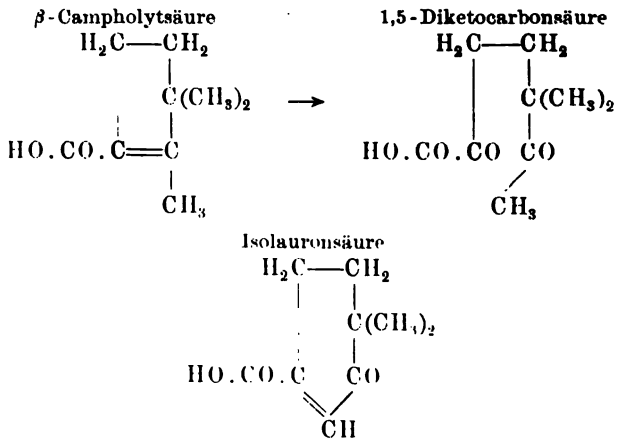


Auch aus diesen Estern entstehen leicht die entsprechenden Dik durch Verseifung und Abspaltung des β-Carboxyls.

Wird Acetessigester mit den Estern aβ- ungesättigter S kondensiert, so bilden sich alkylierte Hydroresorcylsäureester, w 1,3-Diketone leicht erhalten werden können:



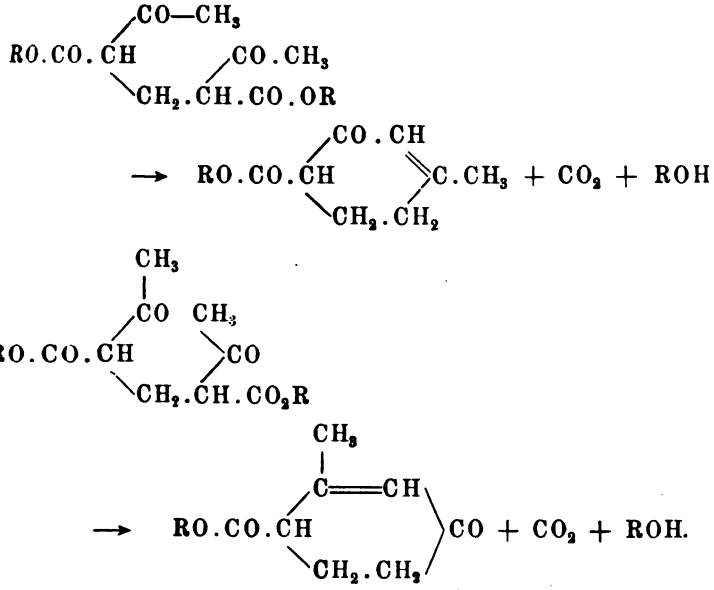
Ähnlich ist nach Blanc[1]) die Bildung der sogenannten Isol säure zu interpretieren. Sie entsteht durch Oxydation der β-Camp säure oder Isolauronolsäure (Königs und Meyer[2]), welche einen ring enthält. Dieser würde zuerst aufgespalten, unter Bildung 1,5-Diketocarbonsäure, welche dann zu der Isolauronsäure kond wird:



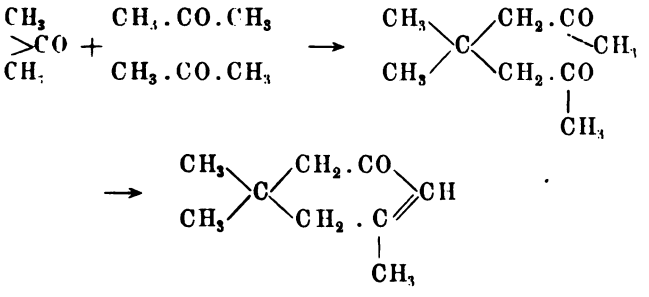
Analog entstehen, wie Hagemann fand[3]), aus αα-Diacetyl säureester, unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxy Alkohol, zwei ungesättigte Cykloketonsäureester:

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 851 (1899). — [2]) Ber. d. deutsch. che 27, 3466 (1894). — [3]) Ibid. 26, 876 (1893).



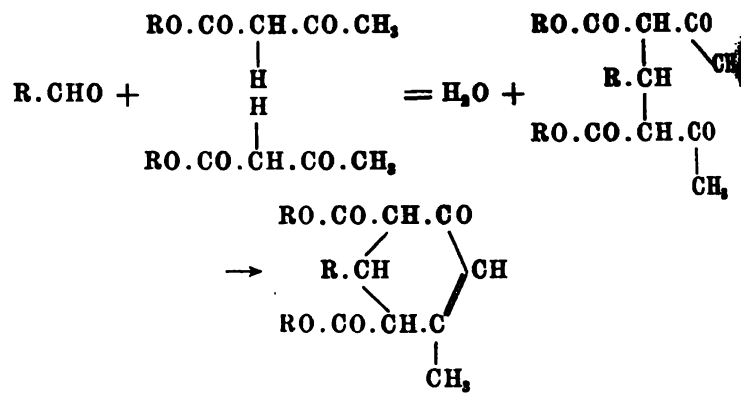
Letzterer Reaktionsverlauf hat sich als ganz allgemein erwiesen. Er führt zur Bildung ungesättigter Monoketone der Hexamethylenreihe. Hierher gehört z. B. die Bildung des Isacetophorons aus Aceton und Kalk, welche in folgender Weise stattfindet[1]):



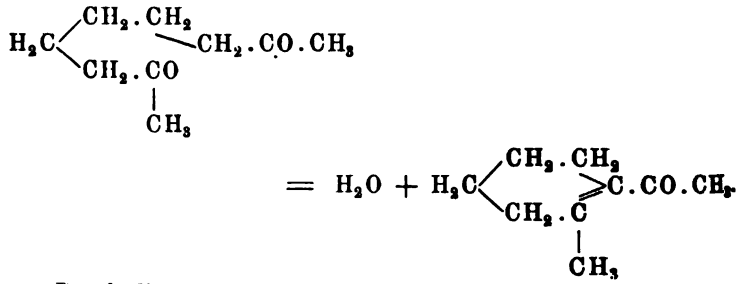
Auf demselben Kondensationsvorgang beruht ferner die Bildung ungesättigten Ketonsäureestern durch Kondensation von 2 Mol. Essigester mit Aldehyden, wobei ein alicyklischer $\alpha\delta$-Diketosäureester intermediär auftritt (Knövenagel). Diese zur Synthese ungesättigter Monoketone allgemein anwendbare Reaktion findet nach folgendem Schema statt:

---

[1]) Kerp, Ann. Chem. Pharm. **290**, 123 (1896); Knövenagel und Weyer. ibid. **297**, 134, 185 (1897); Bredt und Rübel, ibid. 299, 160 (1898); Kerp und Müller, ibid. **299**, 193 (1898).



Durch Verseifung und Kohlendioxydabspaltung resultieren ungesät
Hexamethylenketone. Ähnlich kondensiert sich Natracetessigester
Methylenjodid (Hagemann[1]). Auch 1,7-Diketone gehen, beil
bemerkt, durch Wasserabspaltung in cyklische Verbindungen
deren Ketongruppe aber außerhalb des Ringes liegt (Perkin jun.):



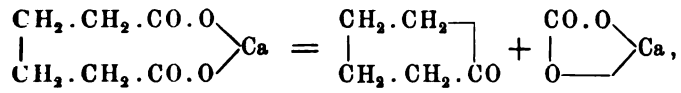
Durch die erwähnten Reaktionen sind die cyklischen Ketone l
zugängliche Körper geworden.

c) Darstellung anderer cyklischer Derivate aus den Ringketonen.

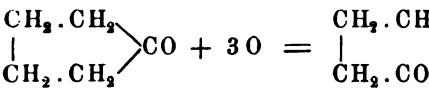
Die eingangs erwähnte Arbeit von J. Wislicenus[2]) bezw
nicht nur die Darstellung der Ringketone, sondern auch ihre Verw
lung in andere Derivate und speziell in alicyklische Kohlenwasserst
welche bisher auf synthetischem Wege nicht oder wenigstens
schwierig darstellbar waren. Von besonderer Wichtigkeit war d
daß man erstens die Konstitution der erhaltenen Ketone leicht d
Oxydation bestimmen konnte, und zweitens, daß ihre weitere Verw
lung, ohne daß eine Umlagerung des Kernes stattfindet, leicht du
führbar war.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 876 (1893). — [2]) Ann. Chem. Ph
275, 309 (1893).

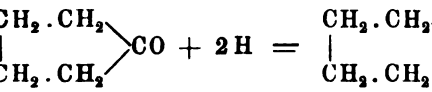
Um ein diesbezügliches Beispiel vorzuführen, stellte Wislicenus zusammen mit Hentzschel[1]) durch Destillation von adipinsaurem Kalk das Cyklopentanon dar:



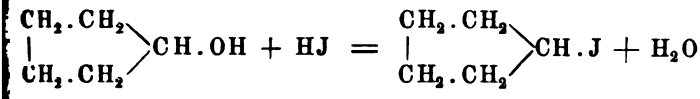
dies den Fünfring enthält, da es sich fast quantitativ zu normaler Glutarsäure oxydieren läßt:



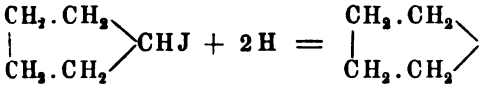
Auf dem Keton wurde nun durch Reduktion in ätherischer Lösung mittelst Natrium der entsprechende sekundäre Alkohol dargestellt:



Chlorwasserstoff führt letzteren bei 0° in das Jodid über:

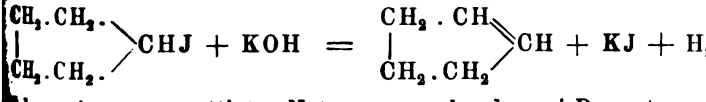


dies dann durch Zink und Salzsäure zu dem Cyklopentan reduziert wird:



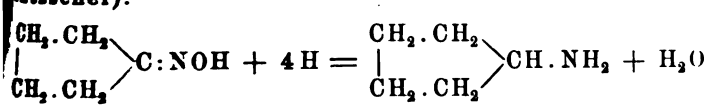
Somit war dieser Kohlenwasserstoff zum ersten Mal in reinem Zustande dargestellt.

Wird das Jodcyklopentan mit alkoholischer Kalilauge behandelt, so entsteht der Kohlenwasserstoff C_5H_8[2]):



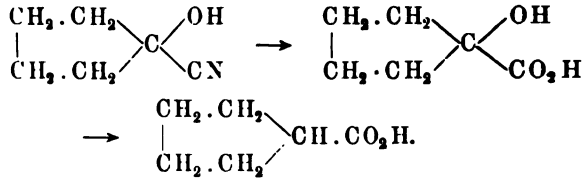
welcher, seiner ungesättigten Natur entsprechend, zwei Bromatome aufzunehmen vermag.

Auch zu anderen Synthesen läßt sich das Cyklopentanon verwerten. Durch Reduktion des Oxims entsteht das primäre Aminocyklopentan (Hentzschel):

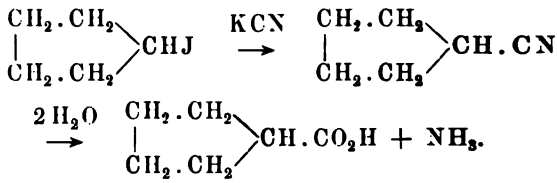


[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 312 (1893). — [2]) Wislicenus und Gärtner, **275**, 331, 333 (1893).

Durch Addition von Blausäure wird ferner ein Oxynitril erhalten, woraus die entsprechende α-Oxycarbonsäure gewonnen wird, aus welcher dann durch Reduktion mit Jodwasserstoff die Pentamethylencarbonsäure entsteht:



Letztere läßt sich auch, obwohl schwieriger, vermittelst ihres Nitrils gewinnen, welches bei der Einwirkung von Cyankalium auf das Jodcyklopentan entsteht (Gärtner[1]):



Diese Beispiele zeigen schon die außerordentliche Wichtigkeit der Ringketonsynthese für die Chemie der alicyklischen Verbindungen. Die Anwendbarkeit der Ketocykloparaffine für die Darstellung anderer Derivate wurde noch von Wislicenus durch die Beobachtung erhöht, daß das Acetonöl, d. h. die höheren Fraktionen des rohen Acetons, solche in großer Menge enthält. So isolierte er zusammen mit Hentzschel[2]) und Looft[3]) aus den bei 120 bis 140° und 160 bis 180° siedenden Anteilen des Acetonöles Cyklopentanon und Methyl-1-cyklopenten-1-on-5 in beträchtlichen Mengen.

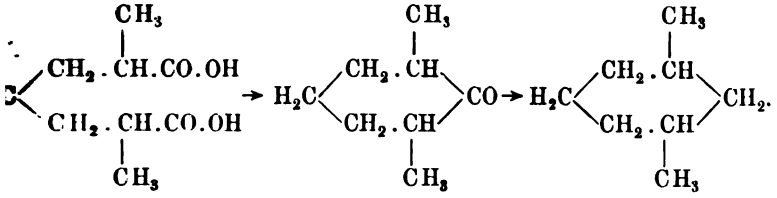
Inzwischen hatte Markownikow[4]) unter Anwendung ähnlicher Methoden wie Wislicenus aus Suberon den entsprechenden Kohlenwasserstoff, C_7H_{14}, sowie einige Derivate desselben dargestellt.

Seit 1895 hat sich Zelinsky und etwas später auch Markownikow dem Verfahren zur Darstellung alicyklischer Kohlenwasserstoffe zugewandt, um die Konstitution der natürlich vorkommenden Naphtene von einfacherem Bau aufzuklären.

Den ersten Kohlenwasserstoff dieser Reihe, das 1,3-Dimethylcyklohexan, stellte Zelinsky[5]) durch Reduktion der aus αα-Dimethylpimelinsäure entstehenden 1,3-Dimethylcyklohexan-2-on über den Alkohol und das Jodid dar:

---

[1]) Wislicenus und Gärtner, Ann. Chem. Pharm. 275, 331, 333 (1893). — [2]) l. c., S. 318. — [3]) l. c., S. 366. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, Ref. 282 (1890). Compt. rend. 110, 466 (1890). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 780 (1895).



faßte es als mit dem von Markownikow und anderen dargestellten Hexanaphten vom Siedep. 119° identisch auf. Wichtiger war seine kurz darauf publizierte Arbeit über das Cyklohexan oder Hexamethylen[1]), dessen er von Ketohexamethylen ausgehend darstellte, und dessen physikalische Konstanten er feststellte. Daraus ging die Nichtidentität des synthetischen Kohlenwasserstoffes mit dem durch Hydrierung des Benzol erhaltenen sogenannten Hexahydrobenzol (S. 20) mit voller Deutlichkeit hervor. Unter den weiteren synthetischen Arbeiten Zelinskys auf dem Gebiete der Naphtene[2]) seien erwähnt die Darstellung des Dimethylpentamethylens[3]) aus $\alpha\alpha$-Dimethyladipinsäure und des Methylhexamethylens[4]), von der α-Methylpimelinsäure bzw. dem Pulegon ausgehend, welche sich als mit den bei etwa 93° und bei etwa 101° siedenden Naphtenen identisch gezeigt haben. Markownikow und Konowalow[5]) haben dagegen das Methylpentamethylen aus der β-Methyladipinsäure hergestellt und es mit dem Hexanaphten vom Siedepunkt von etwa 70° für identisch erklärt.

Eine neue Anwendung der gesättigten cyklischen Ketone zu synthetischen Zwecken hat Zelinsky in der letzten Zeit aufgefunden[6]). Auf Beobachtungen von Barbier[7]) und Grignard[8]) gestützt, welche gefunden, daß Magnesiummetall auf eine Mischung von einem Alkyljodid und einem Keton unter Bildung von Magnesiumverbindungen reagiert, aus denen die entsprechenden tertiären Alkohole erhalten werden können, wandte er zum gleichen Zweck die cyklischen Ketone an. Er läßt zunächst Magnesium auf das in Äther aufgelöste Alkyljodid einwirken, wobei die sogleich eintretende Reaktion in folgender Weise zustande kommt:

$$R.J + Mg = Mg\!<\!\begin{matrix}J\\R\end{matrix}.$$

Beim Eintropfen des cyklischen Ketons in das Reaktionsgemisch findet nun der zweite Teil der Reaktion statt:

$$(CH_2)_n CO + Mg\!<\!\begin{matrix}J\\R\end{matrix} = (CH_2)_n C\!<\!\begin{matrix}O.MgJ\\R\end{matrix},$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1022 (1895). — [2]) Ibid. **28**, 1341 (1895); **29**, 214, 403, 729 (1896); **30**, 387, 1532 (1897); **31**, 3206 (1898); **34**, 2799 (1901). — [3]) Zelinsky und Rudsky, ibid. **29**, 403 (1896). — [4]) Ibid. **29**, 729 (1896); **30**, 1532 (1897). — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**, II, 125 (1896). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2877, 3950 (1901); **35**, 2488, 2694, 2695 (1902). — [7]) Compt. rend. **128**, 110 (1899). — [8]) Ibid. **130**, 1322 (1900); **132**, 336, 558 (1901).

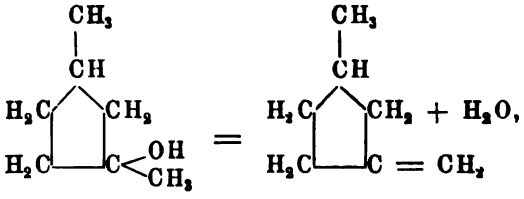
und das Produkt, welches sich je nach der Natur des Ketons entw kristallinisch ausscheidet oder in dem Äther aufgelöst bleibt, wird n her mit angesäuertem Wasser unter Abkühlung versetzt. Hierbei fi die Bildung eines tertiären cyklischen Alkohols statt, welcher dem sprechenden Alkohol des angewandten Ketons homolog ist:

$$(CH_2)_n C<\begin{matrix}O.MgJ\\R\end{matrix} + H_2O = (CH_2)_n C<\begin{matrix}OH\\R\end{matrix} + Mg(OH)J.$$

Aus dem Endprodukt, welches oft in theoretischer Ausbeute ents lassen sich vermittelst des Jodids und durch Reduktion desselben zugehörige Kohlenwasserstoff:

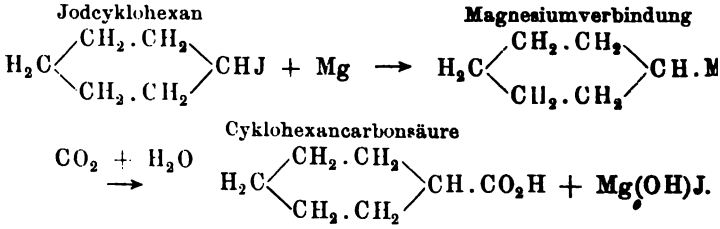
$$(CH_2)_n C<\begin{matrix}OH\\R\end{matrix} \longrightarrow (CH_2)_n C<\begin{matrix}J\\R\end{matrix} \longrightarrow (CH_2)_n C<\begin{matrix}H\\R\end{matrix},$$

durch Wasserabspaltung der ungesättigte Kohlenwasserstoff, wel z. B. bei dem aus 1-Methyl-3-ketopentamethylen mit Methyljodi haltenen tertiären Alkohol in folgender Weise entsteht:



ferner alle übrigen gewöhnlichen Derivate desselben cyklischen K erhalten, wie oben angegeben wurde. Die Methode von Grignar demnach für den synthetischen Aufbau alicyklischer Verbindungen wichtig.

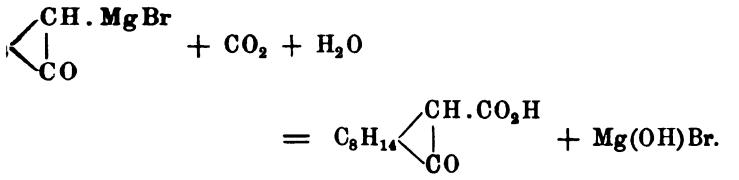
Geht man umgekehrt von einer cyklischen Halogenverbindung so reagiert Magnesiumpulver leicht damit, und aus der Magnes halogenverbindung erhält man durch Anwendung verschiedener Age neue cyklische Derivate. In dieser Weise hat Zelinsky[1]), von B cyklopentanen und -hexanen ausgehend, durch Einwirkung von Ko dioxyd die entsprechenden Carbonsäuren erhalten, z. B.:



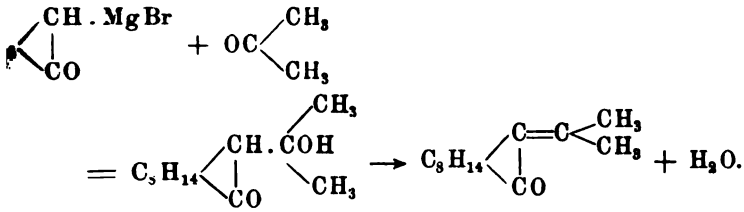
Besonders reaktionsfähig hat sich der α-Bromcampher nac

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2687 (1902); 36, 208 (1903); den Reaktionsmechanismus vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 399 (Chem. Centralbl. 1903, II, S. 277.

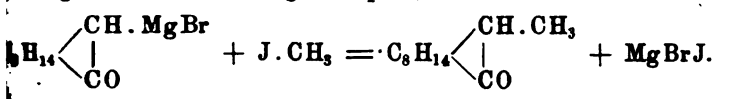
suchungen von Signe Malmgren[1]) erwiesen. Mit Kohlendioxyd rt die Magnesiumverbindung unter Bildung von Camphocarbon-



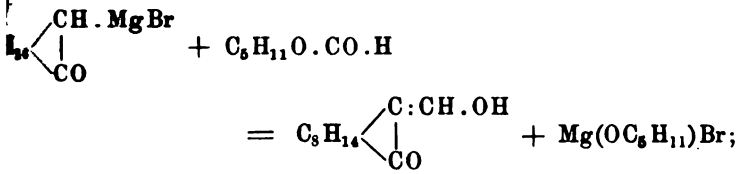
Ketonen entstehen tertiäre Alkohole und gleichzeitig ungesättigte logo des Camphers, z. B.:

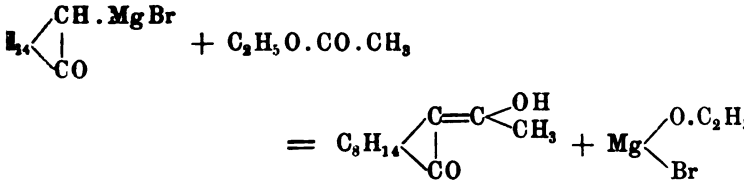


Halogene liefern homologe Campher, z. B.:



ester reagieren unter Bildung von Acylcampher, welche in der orm auftreten:





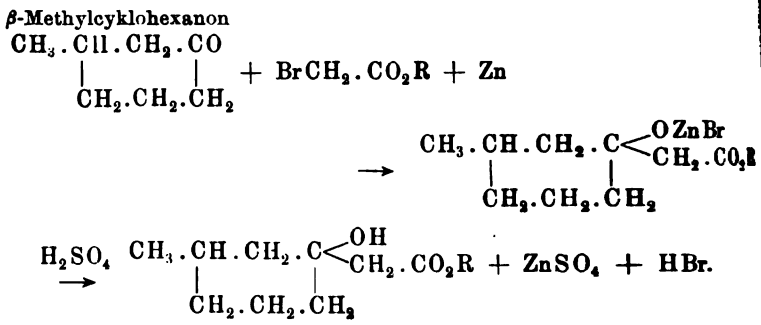
Auch Säurechloride und Aldehyde reagieren leicht in ähnlicher ise. Wahrscheinlich sind dieselben Reaktionen auch mit anderen genverbindungen der alicyklischen Reihe durchführbar.

Zink läßt sich ebenfalls zur Bildung homologer Terpene verwerten. ilach fand zunächst[2]), daß alkylierte Cyklohexanone sich mit

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 2608 (1903); vgl. Brühl, ibid. 37, (1904). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 314, 147, 168 (1901).

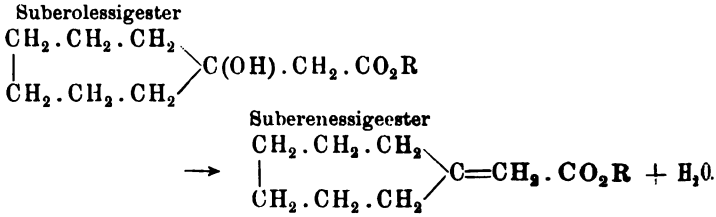
halogenisierten, besonders bromierten Fettsäureestern in Gegenwart des genannten Metalles in folgender Weise kondensieren:

β-Methylcyklohexanon

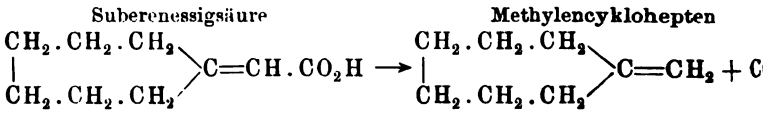


Die entstehenden Ester spalten Wasser ab und geben ungesättigte Carbonsäuren homologer alicyklischer Kohlenwasserstoffe; z. B.:

Suberolessigester

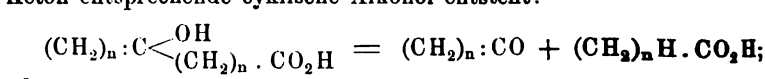


Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck können die ungesättigten Säuren Kohlendioxyd abspalten, unter Bildung ungesättigter homologer Kohlenwasserstoffe:

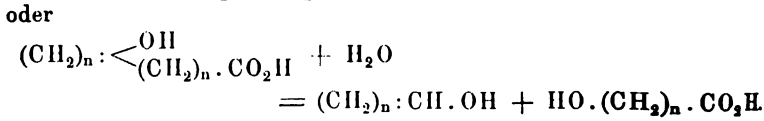


Diese Reaktion erfolgt bei den verschiedenen Säuren ungleich leicht und ist sowohl von der Natur der die Carboxylgruppe, als auch von den im Ringe vorhandenen Seitenketten abhängig.

Die Oxyester lassen sich durch Alkalien nur schwierig verseifen und erleiden dabei zugleich eine hydrolytische Spaltung, wobei entweder das Ausgangsmaterial zurückgebildet wird, oder der dem ursprünglichen Keton entsprechende cyklische Alkohol entsteht:



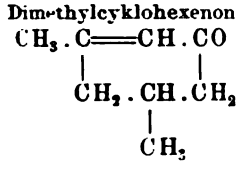
oder



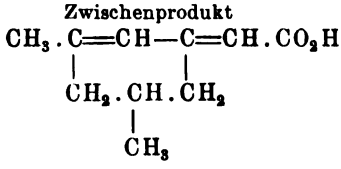
Ferner können alkylierte Cyklohexenone, welche die Äthylen-

dung im Ringe enthalten, unter Kondensation mit gebromten Fettsäureestern in Gegenwart von Zink reagieren (Wallach[1]). Die bei Anwendung von gesättigten Ketonen auftretenden Oxyester (siehe a) sind aber hier nicht isolierbar, sondern gehen unter Wasserabspaltung in die ungesättigten Säureester über. Die Reaktion findet am besten in Benzollösung statt. Durch Erhitzen der ungesättigten Ester in geschlossenen Röhren auf 160 bis 280° verlieren diese Kohlendioxyd und gehen in Dihydrobenzolverbindungen über, da sie durch Dehydrierung Benzolderivate liefern. Daraus gewinnt es den Anschein, daß die bei der Wasserabspaltung aus den Oxyestern gebildete azyklische Äthylenbindung sofort in den Kern verlegt wird. Als Beispiel mag die Bildung des Dihydromesitylens dienen, welche in folgender Weise zustande kommt:

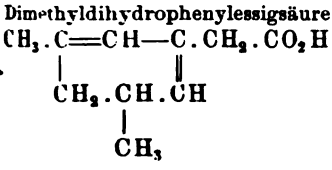
Dimethylcyklohexenon



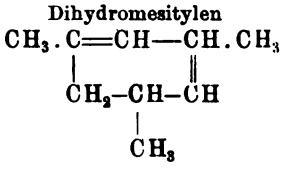
Zwischenprodukt



Dimethyldihydrophenylessigsäure



Dihydromesitylen



9. Entwickelung der Chemie der Naphtene.

Fast zu gleicher Zeit, als Freund und Perkin jun. (vgl. S. 20) ihre ersten wichtigen Methoden zur synthetischen Darstellung von alicyklischen Verbindungen entdeckten, wurde dieser Klasse ein in der Natur reichlich auftretendes Material zugeführt, nämlich die gesättigten Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung C_nH_{2n} welche in den Erdölen vorkommen. Diesen von Markownikow und Oglobin[2]) als Naphtene bezeichneten Körpern gebührt deshalb Aufmerksamkeit, weil die Produktion des russischen Erdöles, welches schätzungsweise zu etwa 80 Proz. aus Naphtenen und ihren Abkömmlingen besteht, alljährlich 90 Millionen Doppelzentner beträgt[3]); man wird kaum fehl gehen, wenn man annimmt, daß dieses Erdöl mit der Zeit dieselbe Rolle in der Chemie der alicyklischen Verbindungen spielen wird, wie die Steinkohlenteerdestillate in der Benzolchemie. Das Interesse für diese Fundgrube alicyklischer Stammkohlenwasserstoffe wird noch

[1]) Ann. Chem. Pharm. **323**, 135 (1902). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. G. **15**, 237, 307 (1883); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1873 (1883). — [3]) Wischin, Die Naphtene, (1901), S. 1.

25470

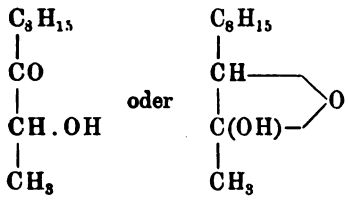
dadurch erhöht, daß nach späteren Forschungen die Naphtene verschiedenen cyklischen Reihen angehören.

Es war hauptsächlich die obenerwähnte Arbeit von Markownikow und Oglobin, welche die Aufmerksamkeit auf die Naphtene lenkte. Man hatte sie jedoch schon früher beobachtet und ihre chemische Natur festgestellt. Die ersten Angaben darüber, daß gesättigte, wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe als die Paraffine im Erdöl vorkommen, rühren von Eisenstück[1]) her. Dieser Forscher wies bei einer Untersuchung des Erdöls von Sehnde bei Hannover sicher nach, daß ein Teil der darin vorfindlichen Kohlenwasserstoffe nicht nach der Formel C_nH_{2n+2} zusammengesetzt war, sondern einer Reihe von der Zusammensetzung der Äthylene angehörte; dieselben wurden von Salpeter-Schwefelsäure nicht angegriffen und zeigten ein im Vergleich mit den Paraffinen auffallend hohes spezifisches Gewicht. Es gelang ihm aber mit den damaligen unvollkommenen Hilfsmitteln die verschiedenen Glieder dieser Reihe nur unvollständig zu trennen und zu reinigen; seine Angaben fanden deshalb keine Beachtung. Dazu trug wesentlich bei, daß er selbst diese Körper, trotz des abweichenden Verhaltens, als Olefine betrachtete, sowie daß Uelsmann[2]), welcher die Untersuchungen mit seinem Material fortführte, sie für Paraffine hielt, obwohl auch seine Analysen zeigten, daß indifferente Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} vorlagen. Auch andere, zum Teil frühere Untersuchungen von Warren de la Rue und Hugo Müller[3]), sowie von Warren und Storer[4]), welche Rangoonnaphta von Birmah, und von Freund[5]), welcher galizisches Erdöl bearbeitete, deuteten auf die Bildung solcher indifferenter Kohlenwasserstoffe von hohen spezifischen Gewicht und obiger Formel in der Natur hin. Sie wurden aber teils als Paraffine, teils als Äthylene betrachtet.

In der darauf folgenden Zeit wurden ölige Substanzen saurer Natur von Eichler[6]) in dem Naphta von Surachan im Kaukasus entdeckt. Er isolierte sogar zwölf verschiedene Säuren vermittelst der Äthylester und der Magnesiumsalze und rechnete sie der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ zu. Diese Angaben haben sich als irrtümlich herausgestellt, indem später die allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ für diese Petrolsäuren oder Naphtensäuren, wie sie nunmehr genannt wurden, festgestellt wurde. Hell und Meidinger[7]) zeigten nämlich, daß das walachische Erdöl ähnliche Substanzen saurer Natur enthält, welche, in rohem Zustande destilliert, sich zersetzten, aber vermittelst der Äthylester fraktioniert werden konnten. Aus dem nach längerer Fraktionierung erhaltenen, bei 236 bis 240° siedenden Anteil des Äthylesters, welcher die Zusammensetzung $C_{11}H_{19}O_2.C_2H_5$ hatte, wurde eine zwischen 250 bis 260°

[1]) Ann. Chem. Pharm. 113, 169 (1860). — [2]) Ibid. 114, 279 (1860). — [3]) Jahresber. 1856, 606. — [4]) Ibid. 1867, 605. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 115, 19 (1860). — [6]) Bull. soc. Natural. de Moscou, 46, 274. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 1216 (1874); 10, 455 (1877).

Säure abgeschieden, welche die Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_2$ durch die Analyse des Silbersalzes, $C_{11}H_{19}O_2Ag$, bestätigt bei der Oxydation mit Chromsäure oder verdünnter Salpeter- standen Essigsäure und eine ölige Säure, welche, der Analyse salzes nach, wahrscheinlich nach der Formel $C_9H_{16}O_2$ zu- setzt war. Da diese Petroleumsäure zwei Atome Wasserstoff enthält als die entsprechende Fettsäure, aber dennoch durch ten gegen Brom als gesättigt charakterisiert wurde, erteilten Meidinger der Verbindung die Konstitutionsformel:



Andeutungen über das Vorkommen gesättigter Kohlenwasser- Typus C_nH_{2n} in dem Petroleum wurden durch einige wichtige ngen von Beilstein und Kurbatow[1]) vom Jahre 1880 zur Sie stellten fest, daß die niedriger siedenden Anteile des en Erdöls größtenteils aus Stoffen der obigen Zusammen- bestehen; sie unterscheiden sich von den isomeren Olefinen scharf, daß sie Brom unter Addition nicht aufnehmen und nder Schwefelsäure ohne Bildung von Sulfonsäuren verbrannt Von konzentrierter bzw. rauchender Salpetersäure werden sie wobei zugleich Nitroverbindungen entstehen.

Resultate der Untersuchung, und besonders der Umstand, daß n Einwirkungsprodukten der rauchenden Salpetersäure bzw. chwefelsäure Trinitroderivate von Benzolkohlenwasserstoffen n waren, führten Beilstein und Kurbatow zu der Annahme, e Petroleumkohlenwasserstoffe mit den Hexahydro- n von Wreden[2]) identisch seien. Letztere sind auch om und Schwefelsäure indifferent, werden aber von Salpeter- n Teil unter Bildung von Trinitrobenzolen oxydiert.

er Ansicht schloß sich Lachowicz[3]) an, welcher dieselben dem galizischen Erdöl fand. Früher hatten sie Beilstein atow[4]), sowie Schützenberger und Jonin[5]) aus amerika- etroleum isoliert. Während aber das niedrig siedende russische größtenteils (bis auf 80 Proz.) aus demselben besteht, sind rikanischen nur in kleinen Mengen vorhanden. Das galizische liegt in dieser Hinsicht zwischen den beiden vorgenannten,

---

. d. deutsch. chem. Ges. 13, 1818, 2028 (1880). — [2]) Ann. Chem. , 166 (1877). — [3]) Ann. Chem. Pharm. 220, 201 (1883). — [4]) Ber. chem. Ges. 13, 2028 (1880). — [5]) Compt. rend. 91, 823 (1880).

wie aus dem spezifischen Gewichte einer und derselben Fraktion hervorgeht:

	Amerikanisches Petroleum	Galizisches Petroleum	Kaukasisches Petroleum
Siedepunkt	95 bis 100°	95 bis 100°	95 bis 100°
Spezifisches Gewicht . . .	0,7102	0,7291	0,748

Spätere Untersuchungen haben ergeben, daß diese Kohlenwasserstoffe, neben Paraffinen, Olefinen und Benzolkohlenwasserstoffen, in allen bekannnten Erdölen vorhanden sind.

Mit dem Jahre 1883 beginnt die systematische Untersuchung des kaukasischen Erdöles seitens Markownikow und seiner Schüler. In der oben angeführten, zusammen mit Oglobin ausgeführten Arbeit[1]) bestätigte Markownikow zunächst, daß die Kohlenwasserstoffe, für welche er die Bezeichnung Naphtene einführte, nach der Formel C_nH_{2n} zusammengesetzt und in ihrer Natur völlig gesättigt sind. In betreff ihrer Konstitution sprechen sich Markownikow und Oglobin dahin aus, daß die Naphtene mit den Wredenschen Kohlenwasserstoffen nicht identisch sind, sondern eine selbständige Gruppe bilden. Dieser Schluß wurde darauf gestützt, daß Oktonaphten, C_8H_{16}, und Nononaphten, C_9H_{18}, bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure nur kleine Mengen von Trinitroxylol und Trinitromesitylen ergaben, deren Entstehung auf Spuren verunreinigender Xylole und Trimethylbenzole zurückgeführt werden konnte. Die genannten Nitroverbindungen hätten in größerer Menge entstehen müssen, falls die untersuchten Kohlenwasserstoffe mit Hexahydroisoxylol bzw. Hexahydromesitylen identisch gewesen wären, welche nach Wreden[2]) und v. Baeyer[3]) leicht in diese Nitroderivate übergehen.

Durch diese Arbeit von Markownikow und Oglobin wurde die Aufmerksamkeit auf die Naphtene gerichtet. Spätere Arbeiten haben ihre allgemeine qualitative Natur als alicyklische Verbindungen bestätigt. Die Halogene greifen sie nur unter Substitution an, und aus den gebildeten Produkten, C_nH_{2n-1}.Hlg, entstehen unter Halogenwasserstoffabspaltung Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-2}, welche das Verhalten der Olefine zeigen. Ferner läßt sich das Halogen, obwohl meistens nicht in glatter Reaktion, gegen die Amino- und Hydroxylgruppe austauschen. Die erhaltenen Amine und Alkohole verhalten sich den entsprechenden aliphatischen Körpern fast völlig analog.

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, 237, 307 (1883); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 1873 (1883). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 187, 153 (1877); Journ. russ. phys.-chem. Ges. 9, 242 (1877). — [3]) Ann. Chem. Pharm. 155, 275 (1870).

Die älteren Arbeiten Markownikows über die Naphtene wurden zuerst in russischer Sprache publiziert[1]), ebenso die erste vollständige Monographie, welche von Konowalow[2]) stammt (1890). Ausführlichere Mitteilungen[3]) des ersteren erschienen 1898 auch in deutscher Sprache, und von R. Wischin ist 1901 eine Monographie[4]) herausgegeben.

Die Beschreibung der einzelnen Naphtene erfolgt im speziellen Teile. An dieser Stelle mag nur die Klarlegung ihrer Konstitution erörtert werden, welche eine der schwierigsten Aufgaben der organischen Chemie gewesen ist. Erst nach fast zwanzigjähriger Forschung ist die Struktur des in den Naphtenen vorhandenen Ringkernes, worüber die Ansichten anfangs sehr wechselten und auseinander gingen, festgestellt worden.

Wie oben angegeben, wurden die Naphtene zuerst von Beilstein und Kurbatow als Hexahydrobenzole aufgefaßt. Gemäß der Anschauung Baeyers (vgl. S. 20) wären sie demnach mit dem, was wir heute Hexane oder Hexamethylene nennen, identisch. Diesen Ansichten traten Markownikow und Oglobin (vgl. oben) entgegengetreten, welche sie in eine verschiedene Reihe auffaßten. Indes fand Markownikow einige Jahre später veranlaßt, diese Anschauung wieder zu verlassen. Er hatte zusammen mit Spady[5]) gefunden, daß das Oktonaphten, C_8H_{16}, beim Erhitzen mit Schwefel auf höhere Temperatur zum Teil in m-Xylol übergeht, und ferner, daß ersteres, mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure behandelt, sich unter Bildung von Sulfosäuren des m-Xylols auflöst. Zudem war M. Konowalow[6]) zur Ansicht gelangt, daß das von ihm isolierte Nononaphten, C_9H_{18}, dem nach dem Verfahren von Wreden dargestellten Hexahydropseudocumol identisch wäre, wie seine Zusammenstellung über die physikalischen Konstanten beider Körper zeigte:

	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht	Spezifisches Volumen	$\frac{dD}{dt}$
Nonaphten	135 bis 137°	0,7652 ($^{20}/_0$)	161,37	0,000 78
„	—	0,7808 ($^0/_0$)	—	—
Hydropseudocumol .	135 bis 138°	0,7667 ($^{20}/_0$)	161,2	0,000 725
„	—	0,7812 ($^0/_0$)	—	—

Zudem fand Konowalow, daß die beiden Kohlenwasserstoffe bei Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure nur kleine Mengen Tri-

[1]) Vgl. auch Journ. prakt. Chem. [2] **45**, 561; **46**, 86 (1892). — [2]) Die Hexamethylene, Hexahydrobenzole und ihre Derivate. Diss. Moskau 1890. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **301**, 154; **302**, 1 (1898). — [4]) Die Naphtene. Braunschweig bei Friedr. Vieweg & Sohn, 1901). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1850 (1887). — [6]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **19**, 255 ff.

nitropseudocumol lieferten. Als er nun das Hexahydromesitylen, welches nach v. Baeyer[1]) bis zum letzten Tropfen in Trinitromesitylen übergehen soll, derselben Einwirkung aussetzte, erhielt er wiederum nur kleine Mengen von letzterem. Dadurch war ein wichtiger Grund für die Nichtidentität der Naphtene und der Hexahydrobenzole beseitigt worden. Schließlich gelang es Konowalow, das Nononaphten durch Behandlung mit Brom und Aluminiumbromid bei gewöhnlicher Temperatur in Tribrompseudocumol überzuführen, welches ebenfalls aus Hexahydropseudocumol entsteht. Beide Kohlenwasserstoffe gaben außerdem mit rauchender Schwefelsäure aromatische Sulfonsäuren.

Damit schien die Identität der beiden Körperklassen als endgültig bewiesen. Markownikow[2]) isolierte ferner aus dem Erdöl aus Balachany, allerdings in nicht ganz reinem Zustande, das einfachste Glied der Reihe, das „Hexahydrobenzol", welches er Hexanaphten nannte. Er fand für dasselbe den Siedepunkt 69 bis 70° und das spezifische Gewicht $D_0^0 = 0{,}7598$, $D_0^{10} = 0{,}7334$. Etwas später nahm Kishner[3]) die Darstellung des „Hexahydrobenzols" von Wreden wieder auf, und erhielt durch Erhitzen von ganz reinem Benzol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor einen bei 69 bis 71° siedenden Kohlenwasserstoff der Formel C_6H_{12}, für welchen das spez. Gew. 0,7473 bei 0° und 0,7287 bei 20° festgestellt wurde.

Die Reihe der Naphtene war nunmehr von C_6H_{12} ab bis auf $C_{15}H_{30}$ vollständig.

Gleichzeitig wurden aber neue Tatsachen bekannt, welche mit der Anschauung, daß die Naphtene den Sechsring enthalten sollten, nicht in Einklang zu bringen waren. Aschan[4]) hatte die von Hell und Meidinger (vgl. S. 100) entdeckten und später von Markownikow und Oglobin[5]) aus kaukasischer Naphta isolierten Petrol- oder Naphtensäuren einer näheren Untersuchung unterzogen, um ihre Beziehungen zu den Naphtenen festzustellen. Er reduzierte die aus dem Bakuer Erdöl isolierte Heptanaphtencarbonsäure, $C_8H_{14}O_2$, vermittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu einem Kohlenwasserstoff, C_8H_{16}, welcher die physikalischen Eigenschaften des Nononaphtens zeigte. Ferner wurde gezeigt[6]), daß die Naphtensäuren ein Carboxyl enthalten, da die vermittelst Phosphorpentachlorid dargestellten Chloride durch Ammoniak in Amide übergingen; diese ließen sich durch Wasserabspaltung in Nitrile, und vermittelst Natriumhypobromit nach Hofmann in die Amine der entsprechenden cyklischen Kohlenwasserstoffe überführen, z. B.:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 155, 275 (1870). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 20, 118 (1888). — [3]) Ibid. 23, 20 (1891); 24, 450 (1892). — [4]) Commentationes variae in memoriam actorum CCL annorum, ed. Universitas Helsingforsiensis, S. 1 bis 57 (1890). Acta Soc. scient. Fenn. 19, Nr. 8, p. 1 bis 28 (1891); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 3661 (1892). — [5]) loc. cit. — [6]) Vgl. Zaloziecki, Chem.-Ztg. 1892, 905.

aphtencarbonsäure Chlorid Amid

$C_7H_{13}.CO_2H \rightarrow C_7H_{13}.CO.Cl \rightarrow C_7H_{13}.CO.NH_2$

Nitril

$\rightarrow C_7H_{13}.CN$

Amid Heptanaphtenamin

$C_7H_{13}.CO.NH_2 + O = C_7H_{13}.NH_2 + CO_2.$

ie Naphtensäuren sind daher Carboxylderivate der entsprechen-
aphtene:

Heptanaphtencarbonsäure Oktonaphten

$C_7H_{13}.CO_2H + 6H = C_7H_{13}.CH_3 + 2H_2O.$

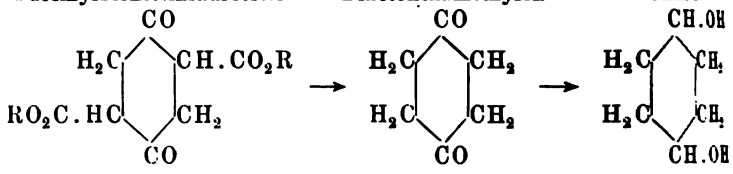
Falls nun die Naphtene Hexahydrobenzole, also nach der Auf-
g Wredens (S. 20) Cyklohexan bzw. dessen Homologe dar-
, müßten sich die Naphtensäuren durch Wasserstoffanlagerung
Benzolmonocarbonsäuren darstellen lassen.

Um diese Frage experimentell zu prüfen, stellte Aschan[1]) ver-
Reaktionen, die bei 100° bzw. darunter verliefen, und bei denen
gerungen des Kernes ausgeschlossen waren, die Hexahydrobenzoë-
, $C_7H_{14}O_2$, dar[2]). Ein Vergleich mit der Hexanaphtencarbon-
, $C_6H_{11}.CO_2H$, die von ihm in dem natürlichen Säuregemisch ent-
worden war, zeigte aber, daß die beiden Säuren nicht identisch
, da die physikalischen Eigenschaften erheblich differierten, z. B.
Siedepunkte sogar um 15°. Ferner wurde eine der Hexahydro-
säure entsprechende Fraktion der Naphtensäuren herausfrak-
rt; auch sie enthielt aber diese Säure nicht. Hieraus wurde
lossen, daß die Hexanaphtencarbonsäure den Sechsring nicht
lt, und da die Naphtensäuren mit den Naphtenen genetisch ver-
pft sind, so konnte gefolgert werden, daß diese nicht, wenigstens
t ausschließlich, aus Cyklohexanen bestehen. Aschan sprach
r die später als richtig erkannte Ansicht aus, daß unter den
phtenen mehrere alicyklische Ringsysteme vertreten
d; daß die bisher untersuchten Naphtene den Sechsring nicht ent-
ten, ginge ferner daraus hervor, daß es niemals gelungen war, sie
Benzolderivate vollständig überzuführen. Letztere traten im Gegen-
l meistens nur in kleineren Mengen auf.

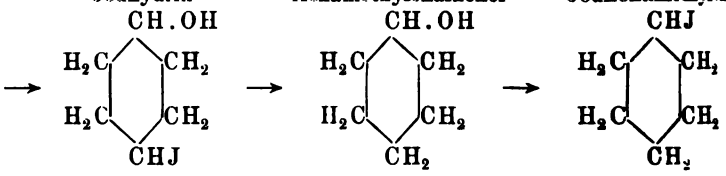
Inzwischen hatte v. Baeyer das wahre Hexahydrobenzol, das Cyklo-
an, dargestellt und zwar vermittelst Reaktionen, welche über die
nstitution des darin enthaltenen Ringsystemes einwandsfrei ent-
den. Er ging von dem Succinylbernsteinsäureester (S. 36) aus,
eher in Dioxyterephtalsäure überführbar ist und demnach den Sechs-
enthält. Jener Ester ließ sich vermittelst folgender Zwischen-
e in den zugehörigen Kohlenwasserstoff überführen:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 1864, 2617 (1891); Ann. Chem. 271, 231 (1892). — [2]) Dieselbe war inzwischen auch von Markow-w in anderer Weise dargestellt worden (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, rgl. ibid. 25, 886 (1892).

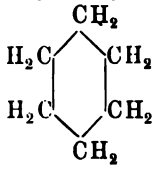
Succinylbernsteinsäureester → Diketohexamethylen → Chinit



→ Jodhydrin → Hexamethylenalkohol → Jodhexamethylen

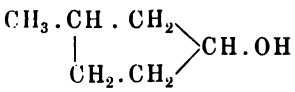


Hexamethylen (Cyklohexan)

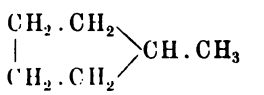


Das erhaltene Cyklohexan zeigte den Siedepunkt 79 bis 79,5° und war daher weder mit dem Wredenschen Hexahydrobenzol, noch mit dem Hexanaphten Markownikows identisch.

Zu gleicher Zeit hatte Kishner, wie erwähnt, die Hydrierungsversuche Wredens wieder aufgenommen[1]). Das aus Benzol erhaltene Hexahydrobenzol wurde genauer untersucht und der Siedepunkt zu 71 bis 73°, das spez. Gew. D_0^0 zu 0,7648 festgestellt. Danach wies dasselbe fast die gleichen Konstanten wie das von Palgunow[2]) aus dem synthetisch erhaltenen Alkohol

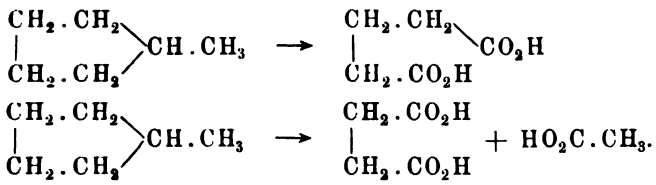


dargestellte Metylhexamethylen auf; letzterem kommt der Siedepunkt 71,5 bis 72° und die Dichte $D_0^0 = 0{,}768\,29$ zu. Das Hexahydrobenzol ließ sich ferner in ein alkaliunlösliches Nitroderivat überführen, was nur durch Vorhandensein eines tertiären Kohlenstoffatomes möglich war. Die schon dadurch angedeutete Formel des „Hexahydrobenzols"



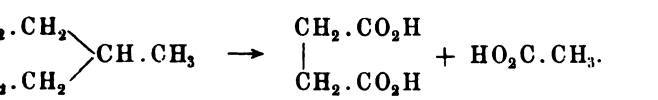
[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **23**, 20 (1891); **24**, 451 (1892); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, Ref. 559 (1891); **26**, Ref. 96 (1893); Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 210, 531, 584 (1897); Journ. prakt. Chem. [2] **56**, 364 (1897). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**, II, 125 (1896).

ie durch die Oxydation bestätigt. Dabei bildet sich einerseits rsäure, andererseits Bernsteinsäure und Essigsäure:

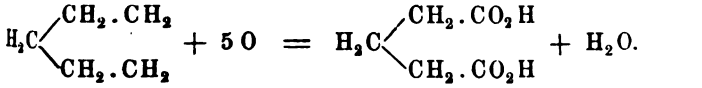


ich stellt das „Hexahydrobenzol" das Methylpentamethylen dar, der Übergang des Benzols in diesen Kohlenwasserstoff findet also r Umlagerung des Sechsringes in den Fünfring statt.

Der oben erwähnte, aus dem kaukasischen Petroleumäther isolierte, 70° siedende Kohlenwasserstoff C_6H_{12} ließ sich, nach Markowow, Konowalow und Miller [1]), ebenfalls in ein alkaliunlösliches produkt, $C_6H_{11}.NO_2$, überführen. Daraus, sowie aus einer von kownikow [2]), teilweise in Gemeinschaft mit Konowalow ausrten Untersuchung [3]) ging mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, in dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff das Methylpentamethylen gt. Dies wurde von Aschan [4]) später endgültig bewiesen. Er lt nämlich bei der Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure als inzigen Produkte Bernsteinsäure und Essigsäure, deren Entstehung ndermaßen zu deuten ist:



Da Markownikow [5]) kurz vorher auch den Stammkohlenwasserf der Pentamethylenreihe in der bei etwa 50° siedenden Fraktion es kaukasischen Petroläthers nachgewiesen hatte, so war damit erisen, daß die Naphtene wenigstens teilweise aus Pentamethylen und seinen Homologen bestehen. Der genannte ncher erhielt nämlich aus dieser Fraktion ein sekundäres Nitrodukt, $C_5H_9.NO_2$; das daraus erhaltene Amin, $C_5H_9.NH_2$, ergab ein nzoylderivat, $C_5H_9.NH.C_7H_5O$, welches mit dem aus synthetischem ntamethylen erhaltenen Benzoylaminopentamethylen identisch ist. ner wurde bei der Oxydation des Pentamethylens aus Petroleumher Glutarsäure gewonnen, welche folgendermaßen entstanden war:



[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**, II, 179 (1895); Ber. d. deutsch. chem. **28**, 1234 (1895). — [2]) Ibid. **30**, 1222 (1897). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. **28**, II, 125 (1896). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1803 (1898). — [5]) Ibid. **30**, 974 (1897).

Gleichzeitig wurde festgestellt, daß auch Kohlenwasserstoffe des Hexamethylentypus in dem kaukasischen Erdöle vorhanden sind. Den Anstoß zu diesen Untersuchungen hatten die erwähnten Arbeiten Kishners und v. Baeyers gegeben, aus denen hervorgegangen war, daß das Hexamethylen einen viel höheren Siedepunkt hatte, als das bei 70° siedende Methylpentamethylen („Hexahydrobenzol") des Petroleums. Zelinsky hatte zudem später[1]) das synthetische Hexamethylen von neuem dargestellt und genau untersucht. Er fand für dasselbe den Siedepunkt 81 bis 82° und das spez. Gew. $D_4^{20} = 0{,}7764$.

Im Jahre 1895 gelang es nun Markownikow[2]), aus einer bei etwa 80° siedenden Petroleumätherfraktion das Hexamethylen zu isolieren. Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure unter Druck gab diese Fraktion ein in Kalilauge lösliches, bei 197 bis 200° siedendes Nitroprodukt der Formel $C_6H_{11}.NO_2$, welches durch Reduktion ein Amin, $C_6H_{11}.NH_2$, lieferte, dessen Eigenschaften sich mit denen deckten, welche v. Baeyer für das aus synthetischem Ketohexamethylen hergestellte Aminocyklohexan erhalten hatte. Zudem ergab diese Fraktion bei der Oxydation eine Säure, die als Adipinsäure angesprochen wurde[3]). Aschan erhielt zu gleicher Zeit[4]) als Oxydationsprodukt dieser Fraktion des russischen Petroleumäthers, welche die Zusammensetzung C_6H_{12} zeigte, eine Säure vom Schmelzpunkt 149,5° und der Zusammensetzung der Adipinsäure, welche also in folgender Art gebildet worden war:

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_2 \\ \quad\quad | \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{array} + 5\,O = \begin{array}{l} CH_2.CH_2.CO_2H \\ \quad\quad | \\ CH_2.CH_2.CO_2H \end{array} + H_2O.$$

Durch diese Arbeiten wurde das Vorkommen von Kohlenwasserstoffen des Hexamethylentypus in dem Petroleum endgültig erwiesen. Inzwischen war das Cyklohexan von Fortey[5]) und Young[6]) auch in amerikanischen und galizischen Petroleum aufgefunden worden.

Durch seine wichtigen Synthesen von Kohlenwasserstoffen des Naphtentypus (vgl. S. 94) hat Zelinsky nachgewiesen, daß das von Milkowsky[7]) im kaukasischen Erdöl vorhandene sogenannte Heptanaphten vom Siedepunkt 100 bis 101° und spez. Gew. 0,7624 (bei 17,5°) aus Methylhexamethylen besteht; der synthetisch aus α-Methyladipinsäure dargestellte Kohlenwasserstoff zeigt nämlich den Siedepunkt 100,8 bis 101° und das spez. Gew. $D_4^{20} = 0{,}7694$[8]). Andere Hexamethylenhomologen sind bisher in dem Petroleum nicht sicher nachgewiesen worden; doch scheint das bei 119° siedende sogenannte Oktonaphten C_8H_{16} mit 1,3-Dimethylhexamethylen identisch zu sein.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1022 (1895). — [2]) Ibid. 28, 577 (1895). — [3]) Ann. Chem. Pharm. 302, 34 (1898). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1769 (1899). — [5]) Chem. Centralbl. 1897, II, S. 540. — [6]) Ibid. 1899, I, S. 58. — [7]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 17, II, 37 (1885); Zelinsky und Generosow, ibid. 28, 316; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 780 (1895); 29, 729 (1896). — [8]) loc. cit.

außer Pentamethylen und Methylpentamethylen (siehe oben) t das 1,3-Dimethylpentamethylen (Siedepunkt 93°, $D_4^{20} = 0{,}7543$) akasischen Erdöl in der bei 92 bis 93° siedenden Fraktion vor. Young[1]) ist Pentamethylen, Methylpentamethylen und wahrlich auch das Dimethylpentamethylen in dem amerikanischen vorhanden.

s entsteht nun die Frage, sind auch Homologe des Tri- und ethylens in den Erdölen vorhanden? Der Spannungstheorie hätten sie eine geringere Stabilität und wären nur in geringerer darin zu erwarten[2]). In der Tat haben sowohl Markownikow schan beobachtet, daß die Normalpentanfraktionen (Siedep. 35 0°) des russischen Petroleumäthers, welche keine Penta- bzw. ethylene enthalten können, ein höheres spezifisches Gewicht als ormalpentan zeigen. Dies könnte auf Tri- oder Tetramethylenbindungen hindeuten. Das Tetramethylen, dessen Siedepunkt bei 10° liegen würde, konnte aber bisher in den entsprechenden Fraktionen des Erdöls nicht aufgefunden werden.

Es steht also fest, daß die Naphtene keine einheitliche, ologe Reihe darstellen, sondern sowohl der Pentamethylen- wie auch der Hexamethylenreihe angehören.

Über die Konstitution der die Naphtene begleitenden Naphtenäure ist bis auf weiteres nichts Bestimmtes bekannt. Wahrscheinlich daß dieselben den Fünfring enthalten; bisher konnte unter denselben e Carbonsäure des Hexamethylentypus nachgewiesen werden.

Neuere Untersuchungen über die Terpene und den Campher.

Die systematische Untersuchung der Terpene, jener in dem Pflanzenich reichlich vertretenen alicyklischen Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, beginnt mit dem Jahre 1884, als Wallach[3]),

[1]) loc. cit. — [2]) Vgl. Aschan, Ann. Chem. Pharm. **324**, 2 (1902). — [3]) Die Arbeiten von Wallach sind in folgenden Bänden der Ann. Chem. rm. veröffentlicht worden: **225**, 314 (1884); **227**, 277; **230**, 225 (1885); , 78; **239**, 1; **241**, 315 (1887); **245**, 191; **246**, 265 (1888); **252**, 94, 106, , 141; **253**, 249 (1889); **258**, 319; **259**, 309 (1890); **263**, 129; **264**, 1 1); **268**, 197; **269**, 326, 347, 369; **270**, 171, 196; **271**, 285 (1892); **272**, **275**, 103; **276**, 296; **277**, 105, 154 (1893); **278**, 302; **279**, 366; **281**, 127, (1894); **284**, 324; **286**, 90, 119; **287**, 371 (1895); **289**, 337; **291**, 342 6); **296**, 120 (1897); **300**, 259, 278, 286, 294; **302**, 371 (1898); **305**, 223, ; **306**, 267; **309**, 1 (1899); **312**, 171; **313**, 345; **314**, 147 (1900); **315**, 273; , 77 (1901); **323**, 135, 323 (1902); **324**, 79, 97, 112, 269, 281 (1902); **327**, : **329**, 82, 109, 368 (1903); **331**, 318; **332**, 305, 337 (1904); **336**, 1, 904). Kürzere Mitteilungen finden sich auch in den Berichten **24**, 3984, (1891); **25**, 916, 3313 (1892); **26**, 3072 (1893); **27**, 1495 (1894); **28**, 31, , 1474, 1773, 1955, 2703, 2708 (1895); **29**, 1595, 2955 (1896); **30**, 423, (1897); **31**, 338 (1898); **32**, 3338 (1899); **35**, 2822 (1902). Eine Zusammenung der bis 1891 erzielten Resultate sowie eine Charakteristik seiner rsuchungsmethoden finden sich ibid. **24**, 1525 (1891).

der Schöpfer der modernen Terpenchemie, seine ersten Arbeiten [illegible]emie, dieses Thema veröffentlichte. Bisher wurden diese Verbindu[illegible]dient meistens als eine Art Wasserstoffadditionsprodukte der aromatisch[illegible]en e Reihe aufgefaßt. Wallach bestätigte (vgl. S. 14), daß man in d[illegible]ppe selben mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu tun hatte, welche [illegible]t die von den aromatischen Körpern scharf unterscheiden. Durch Anwend[illegible]m m von verschiedenen Reagenzien, wie Halogene und Halogenwasserst[illegible]ro Nitrosylchlorid, Stickstofftri- und -tetraoxyd usw., führte er die Terp[illegible] in leicht darzustellende und gut charakterisierte Additionsprodu[illegible] über und konnte so feststellen, daß ihre Anzahl in der Natur fakt[illegible] viel beschränkter ist, als man vorher angenommen hatte. Schon i[illegible] Jahre 1887 hatte er die aus verschiedenen ätherischen Ölen a[illegible] geschiedenen Terpene auf acht beschränkt; später kamen noch ein[illegible] hinzu, so daß zurzeit 15 bekannt sind. Außerdem wurde durch sein[illegible] Arbeiten eine Menge teils schon bekannter, teils neuer wichtiger Terpenderivate dargestellt und genau untersucht, so daß dieser Te[illegible] der organischen Chemie jetzt zu den am besten bekannten und auch am reichlichsten vertretenen Gebieten gehört.

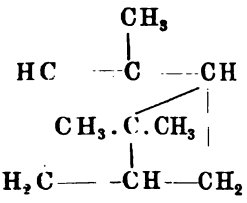
Gleichzeitig mit Wallach und besonders seit Anfang der neunziger Jahre waren andere Forscher auf dem Terpengebiete wirksam. Unter diesen sind in erster Linie Brühl, v. Baeyer, Semmler und Tiemann, Bredt und G. Wagner zu nennen. Die heutige Terpenchemie ist durch Zusammenwirkung der erfolgreichen Tätigkeit dieser und noch anderer Forscher mit den ausgedehnten Arbeiten Wallachs, welche noch fortgehen, entstanden.

Brühl[1]) hat sich um die Terpenchemie ein wichtiges Verdienst besonders dadurch erworben, daß er die refraktometrische Methode zur Feststellung der Zahl der Äthylenbindungen ausarbeitete und auf dieselbe anwandte. Die Arbeiten v. Baeyers[2]), welche in die Jahre 1893 bis 1899 fallen, waren auf Konstitutionsbestimmungen innerhalb der Terpengruppe gerichtet; seine ausgezeichnete experimentelle Kunst und scharfsinnige Interpretationen haben wichtige Schlüsse über den inneren Bau der meisten wichtigeren Terpenverbindungen gezeitigt. Semmler und Tiemann lieferten ebenfalls Beiträge über die Konstitution gewisser Körper dieser Klasse und hatten außerdem die olefinischen Terpenabkömmlinge zum Gegenstand ihrer Untersuchungen. In den letzten Jahren hat sich Semmler[3]) besonders auf dem Gebiete der Campher-

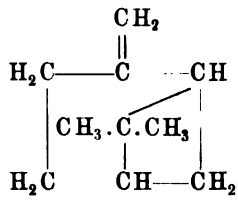
[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 307 (1887); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 145, 457 (1888); **24**, 3373, 3701 (1891); **25**, 142, 151, **547**, **1788**, 1798, 2087 (1892); **26**, 284, 1097 (1893); **32**, 1222 (1899). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 232, 820, 2267, 2558, 2861 (1893); **27**, **436**, **810**, **1915**, 3465 (1894); **28**, 639, 652, 1586, 2289 (1895); **29**, 3, 27, 326, **1078**, **1907**, 1923, 2775, 2796 (1896); **31**, 1401, 2067, 3208 (1898); **32**, 2429 (**1899**). — [3]) Ibid. **33**, 774, 1455, 3420 (1900); **34**, 708 (1901); **35**, 1016, 2045 (**1902**); **36**, 784, 1749, 4367 (1903); **37**, 234 (1904).

ie, sowie durch die Entdeckung der sogenannten Pseudoterpene mt gemacht. In die Pseudoklasse[1]) reiht er eine Reihe von Iso- ein, die diejenigen Terpene in der Natur begleiten, welche die e $\geqslant C.CH_3$ enthalten und dadurch charakterisiert sind, daß sie dieser die Gruppe $>C:CH_2$ enthalten. Dem Pinen (I.) wäre nach ler ein Pseudopinen (II.) beigemengt, das Terpinen wäre eine loverbindung (III.), das Carvestren (IV.) bestünde wesentlich aus Pseudocarvestren (V.) usw.:

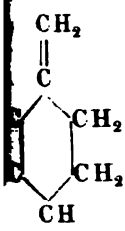
I.



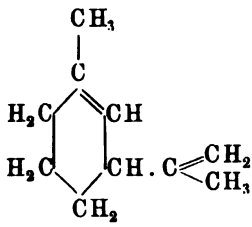
II.



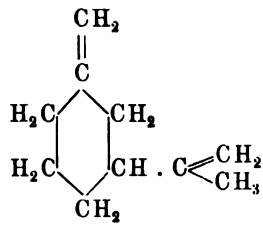
III.

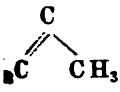


IV.



V.





Die Pseudokonstitution ließe sich vermittelst der Beckmannschen hung (6 Tle. Kaliumbichromat, 5 Tle. konzentrierte Schwefelsäure 30 Tle. Wasser) nachweisen, welche die Terpene von der Struktur II., und V. unter Bildung schmieriger Flocken in der Kälte leicht glatt zerstört (die Terpinenreaktion v. Baeyers[2]).

Bredt führte seinerseits durch Aufstellung seiner neuen Campher- el[3]), die sowohl durch seine ausgedehnten späteren Arbeiten, wie ch die Untersuchungen Anderer als richtig erkannt wurde, den riff der Brückenbindung in die Terpenchemie ein und hat dadurch selbe vielseitig gefördert. Durch die Arbeiten G. Wagners[4]) ist Konstitution des Pinens, seine Beziehungen zum Campher und ferner

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1455 (1900); **34**, 708 (1901). — Ibid. **27**, 815 (1894). — [2]) Ibid. **26**, 3047 (1893). — [4]) Ibid. **27**, 1636, 0 (1894); **29**, 881, 886 (1896); **32**, 2064, 2302 (1899); **33**, 2121 (1900).

seiner Derivate klargestellt worden; ihm verdanken wir auch die stitutionsbestimmung des Camphens sowie die Entdeckung des Bor welches sich durch Wasserabspaltung aus Borneol ableitet.

Durch die genannten und einige andere Arbeiten ist die Ko tion der meisten Terpene und der zahlreichen daraus abgeleitete bindungen festgestellt worden. Im folgenden werden wir uns Entwickelung unserer Kenntnisse über die Konstitution dieser K wasserstoffe beschränken, und die übrigen Terpenabkömmlinge soweit in dieser Hinsicht behandeln, als sie für diese wichtig g sind. Da die Konstitution des Camphers für die des Camphe Pinens grundlegend ist, so wird sie im Zusammenhang mit de genannten Terpen abgehandelt. Die nähere Beschreibung der T und der anderen zugehörigen Körper wird später im speziell folgen.

Auf Grund der Untersuchungen Wallachs (vgl. auch S. 13) sich die Terpene je nach ihrer Additionsfähigkeit in zwei Reihe Zu der ersten gehören diejenigen, welche zwei äthylenische Bind enthalten und demnach doppelt ungesättigt sind; in die zweite Terpene eingereiht, in denen nur eine Doppelbindung nachg worden ist; bei ihrer Zusammensetzung ist dies nur unter der A möglich, daß sie eine anderweitige intramolekulare Kohlenstoffl enthalten. Die Terpene sind daher entweder monocyklisch bicyklische[1]). Es sind deren zurzeit folgende 15 bekannt un untersucht:

I. Monocyklische Terpene:	II. Bicyklische Terp
Limonene	Camphen
Dipenten	Bornylen
Sylvestren	Fenchen
Carvestren	Pinen
Terpinolen	Thujen
Terpinen	Sabinen
Phellandren	
Isothujen	
Dihydro-p-cymol	

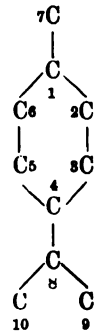
Nomenklatur bei den Terpenen.

Auf die längst bekannte Tatsache gestützt, daß die Terp gewisse ihrer Derivate leicht in Cymol oder p-Methylisoprop übergehen, sind erstere als Dihydrocymole aufgefaßt worden[2]).

---

[1]) Werner, Chem. Zeitschr. 1, 244 (1902). — [2]) Oppenheim d. deutsch. chem. Ges. 5, 97 (1872); Kekulé, ibid. 6, 439 (1873); W Ann. Chem. Pharm. 239, 46 (1887).

g nehmend bezeichnete v. Baeyer[1]) die Terpenabkömmlinge nach Schema:



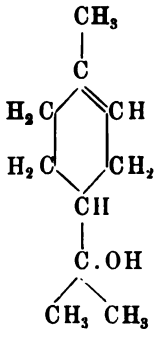
doppelten Bindungen wurden, wie in den ungesättigten Verngen überhaupt, durch das Zeichen Δ angegeben, welches mit n versehen war. Δ' bedeutet eine Doppelbindung im Ringe, welche vom ersten zum zweiten Kohlenstoff erstreckt. Bei den doppelten ngen, welche von einem Ringkohlenstoff zu einem Kohlenstoffatom Seitenkette gehen, wird die Ziffer des letztgenannten in Klammer gesetzt, so daß $\Delta^{1(7)}$ eine doppelte Bindung zwischen dem Ringstoff 1 und dem Seitenkettenkohlenstoff 7 bedeutet. Die Bezeichg $\Delta^{1.4(8)}$ würde z. B. angeben, daß in einem Terpenabkömmling zwei ppelte Bindungen zu finden sind, von denen die eine vom Ringkohlenff 1 zum Ringkohlenstoff 2, die andere zwischen Ringkohlenstoff 4 d Seitenkohlenstoff 8 geht.

Zur weiteren Bezeichnung der Terpenderivate hat v. Baeyer für Hexahydrocymol den Namen Terpan vorgeschlagen. Danach wären Tetrahydrocymole als Terpene, die Dihydrocymole als Terpediëne bezeichnen. Dadurch entsteht der Nachteil, daß der alte einbürgerte Name Terpen den Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{18}$ und nicht nen der Formel $C_{10}H_{16}$ zukommt. Um dies zu vermeiden, hat agner[2]) vorgeschlagen, das Hexahydrobenzol Menthan zu nennen, d die Namen der übrigen Derivate entsprechend zu verändern, chem Vorschlag sich u. a. Heusler in seiner 1896 herausgegebenen, fflichen Monographie[3]) anschließt; auch im folgenden wird dieses inzip befolgt. Die Tetrahydrocymole werden daher Menthene, Terpene, soweit sie Dihydrocymole sind, Menthadiëne genannt. die Bezeichnung zu erläutern, seien folgende Beispiele vorführt:

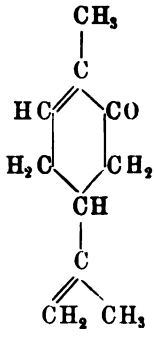
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 436 (1894). — [2]) Ibid. 27, 1636, m. (1894). — [3]) Die Terpene, bei Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunweig (1896).

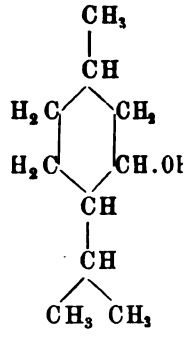
Terpineol,
Δ^1-Menthen-8-ol



Carvon,
$\Delta^{6,(8,9)}$-Menthadiën-2-on



Menthol,
Menthan-3-ol



I. Monocyklische Terpene.

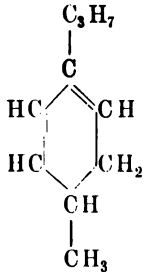
1. Die Limonene und das Dipenten.

Die hier verzeichneten Terpene werden zusammengeführt, nac Wallach in dem Dipenten die optisch inaktive Modifikation der al Limonene, welche untereinander spiegelbildisomer sind, erkannt

Den ersten Versuch, die Konstitution dieser Kohlenwasse durch eine Formel zu veranschaulichen, machte 1887 Wallach[1]) Grund ihrer Zusammensetzung, ihrer Aufnahmefähigkeit für vier . bzw. Atomgruppen, sowie ihre Überführbarkeit in Cymol, betra er sie als Dihydrocymole. Auf die Aktivität des zu dieser Zeit bekannten d-Limonens, sowie auf die Inaktivität des Dipentens l nehmend, stellte er für dieselben folgende Konstitution auf:

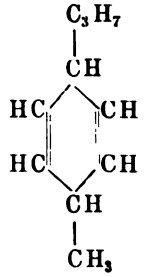
Limonen

I.



Dipenten

II.



Durch diese Formeln wurde der Identität der Halogenwasse additionsprodukte der beiden Kohlenwasserstoffe Rechnung get Die Entdeckung des linksdrehenden Limonens im Fichtennadelöl ihn schon 1888[2]) zur Erkenntnis der Strukturgleichheit der dr pene. Als er nämlich gleiche Teile d- und l-Limonen zusammenm

[1]) Ann. Chem. Pharm. 239, 51 (1886). — [2]) Ibid. 246, 221 (188

Dipenten mit allen seinen Merkmalen. Für dieses konnte da- Formel II. nicht aufrecht erhalten werden.

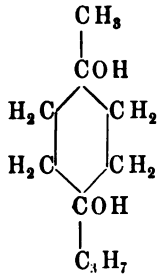
weitere Untersuchung einiger Derivate des Limonens bzw. , nämlich des Terpins und des daraus durch Wasserabspaltung ren Terpineols, ließ indes bald erkennen, daß auch die obige . den Tatsachen nicht entspricht.

gesättigte, zwei Hydroxyle enthaltende Terpin entsteht, wenn (Dipenten) bzw. Pinen mit verdünnten Mineralsäuren längere gewöhnlicher Temperatur in Berührung bleibt. Dabei werden ente zweier Wassermoleküle hinzuaddiert:

$$\underset{\text{bzw. Pinen}}{\overset{\text{Dipenten}}{C_{10}H_{16}}} + 2\,H_2O = \underset{}{\overset{}{C_{10}H_{18}(OH)_2}}\text{ (Terpin)}.$$

man die beiden Hydroxyle durch Halogen, so entstehen die hloride des Dipentens bzw. der Limonene. Andererseits geht urch Wasserabspaltung in Dipenten über.

Terpin ist, seinem ganzen Verhalten nach, ein bitertiärer Alkohem Wallach die Konstitution

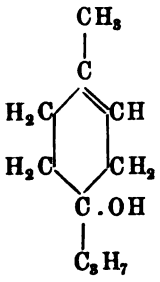


. Da das Terpin durch Abspaltung von einem Molekül Wasser

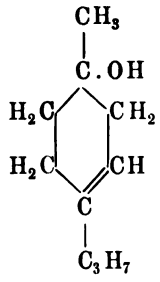
$$\underset{}{\overset{\text{Terpin}}{C_{10}H_{18}(OH)_2}} = H_2O + \underset{}{\overset{\text{Terpineol}}{C_{10}H_{17}.OH}}$$

Terpineol, einen ungesättigten, einwertigen Alkohol, übergeht, em letzteren die eine der folgenden Formeln zu[1]):

I.



II.



[1]) Ann. Chem. Pharm. 277, 112 (1893).

Zwischen diesen Formeln entschied das Verhalten des Terp bei der Oxydation. Bekanntlich hatte Wagner gezeigt, daß Ät bindungen enthaltende Verbindungen, wenn sie bei niedriger Te tur mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydiert werden, Hydroxylgruppen an den ungesättigten Kohlenstoffatomen aufne Wallach fand, daß sich Terpineol ähnlich verhielt und einen wertigen Alkohol bildete:

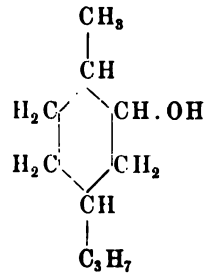
$$C_{10}H_{17}.OH + O + H_2O = C_{10}H_{17}(OH)_3.$$

Dieses Menthantriol (vgl. die Nomenklatur S. 113) ging ferner. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, teilweise in ein ungesä Keton über:

$$C_{10}H_{17}(OH)_3 = 2H_2O + C_{10}H_{16}O,$$

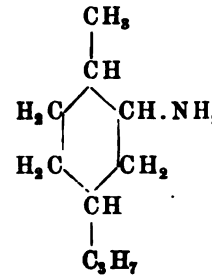
welches, mit Natrium und Alkohol behandelt, vier Wasserstoff aufnahm; dabei wird sowohl die äthylenische wie die Ketond bindung affiziert, unter Bildung eines gesättigten Alkohols, $C_{10}H_1$ Letzterer wird zu einem gesättigten Keton, $C_{10}H_{18}O$, oxydiert, Oxim bei der Reduktion ein Amin, $C_{10}H_{19}.NH_2$, gibt. Die ph lischen Eigenschaften sowohl dieses Amins, wie des entsprech Alkohols führten zu der Annahme, daß sie:

Tetrahydrocarveol



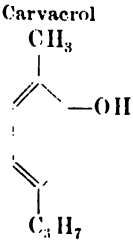
bzw.

Tetrahydrocarvylamin

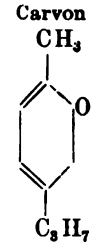


sind, welche auf anderem Wege aus dem mit Carvacrol oder cymol isomeren Carvon darstellbar sind:

Carvacrol



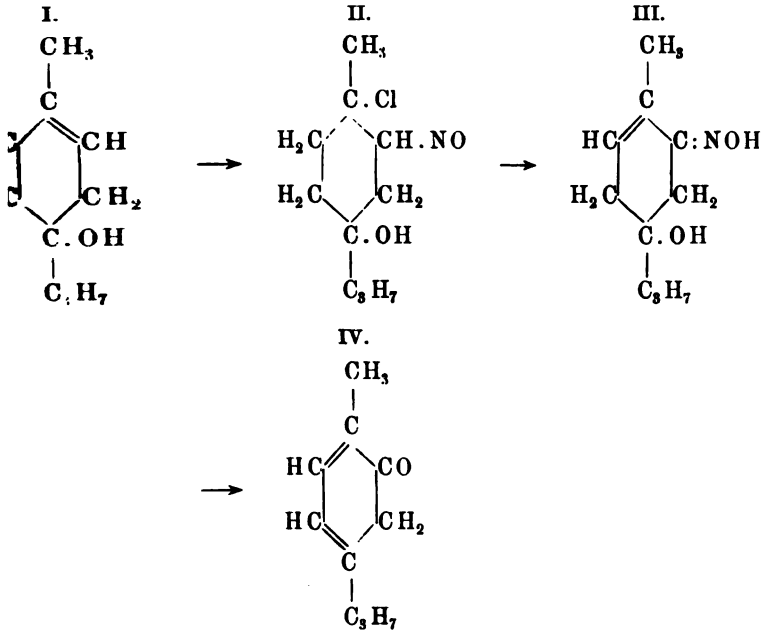
Carvon



Daher sind im Tetrahydrocarveol und Tetrahydrocarvylamin di stituierenden Gruppen in der Stellung 2 enthalten. Dies ist ab

, wenn das ursprüngliche Terpineol die Doppelbindung zwischen
ohlenstoffatomen 1 und 2 enthält.

päter gelang es Wallach[1]), einen direkten Beweis für die Stel-
der Doppelbindung im Terpineol (I.) zu liefern. Das daraus
Einwirkung von Nitrosochlorid erhaltene Additionsprodukt (II.),
(OH) . NOCl, liefert durch Entziehung von Chlorwasserstoff einen
Alkohol (III.), $C_{10}H_{15}(OH):NOH$, welcher durch Kochen mit ver-
n Säuren Wasser und Hydroxylamin abspaltet. Das Reaktions-
t ist Carvon, welchem die damals als richtig angenommene
l IV. (vgl. S. 122) beigelegt wurde:

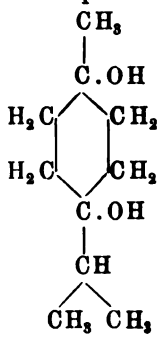


Für die Konstitution des Dipentens ist seine Bildung aus Terpineol
ch Wasserabspaltung wichtig. Wallach[2]) war, trotz der Beziehungen
schen Terpin und Dipenten, geneigt, an seiner alten Dipentenformel
zuhalten, indem er annahm, daß die Bildung des Terpins und der
llog konstituierten Hydrohalogenwasserstoffadditionsprodukte des
pentens unter Bindungsverschiebung stattfindet; die Aktivität der
nonene wäre sonst nicht erklärlich. v. Baeyer[3]) wies indes auf
Unmöglichkeit dieser Anschauung hin, indem es ihm gelang, durch
merierung des dem Terpineol entsprechenden Tribromides, $C_{10}H_{17}Br_3$,
lches daraus durch Ersatz des Hydroxyles gegen Brom und Addition

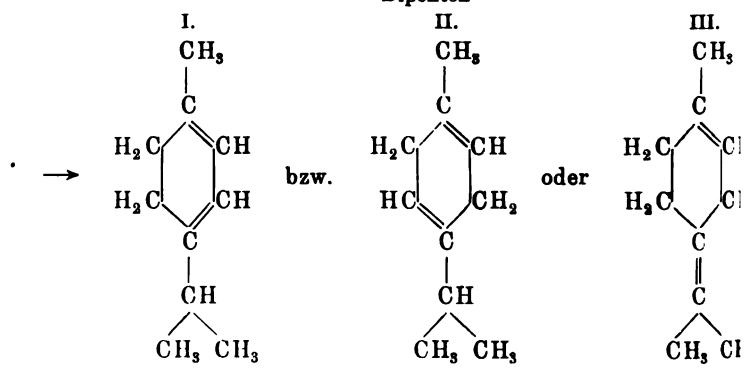
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1773 (1895). — [2]) Ibid. **26**, 3076
[3]) Ibid. **27**, 436 (1894).

von zwei Atomen Brom entsteht, in das Dipententetrabromid, $C_{10}H_{16}$ überzuführen. Hierbei war eine Umlagerung ausgeschlossen, da s liche Reaktionen sich bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen. könnte, unter Berücksichtigung der Konstitution des Terpins, nu gende Formel I., II. und III für Dipenten in Betracht kommen:

Terpin



Dipenten



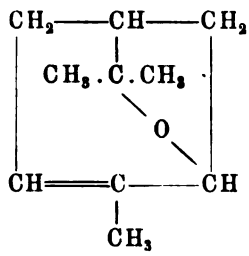
v. Baeyer zeigte zunächst (S. 130), daß die Formel III. dem pinolen zukommt. Unter den übrig gebliebenen Möglichkeiten ents er sich, auf Grund seiner in der Terephtalsäurereihe gewonnenei fahrungen, für die Formel I. Da sowohl diese, wie die sonst mög Formel II. kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, zog er d den Schluß, daß „die optische Aktivität des Limonens auf einer A metrie des Moleküles beruht, welche nicht an das Vorkommen asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Sinne der Le Bel und van 't H schen Lehre gebunden ist".

Indes führte kurz darauf Wagner[1]) gegen die obige Dipe formel I. wichtige Gründe ins Feld. Er hatte für das sogenannte

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1652 (1894).

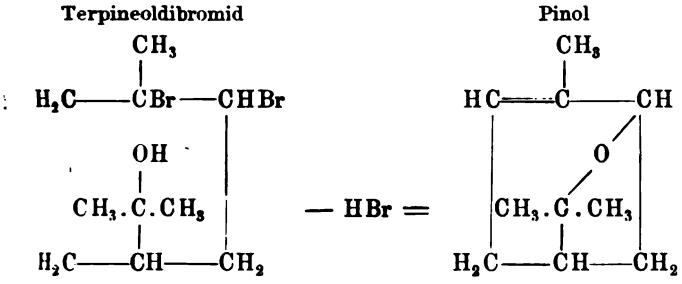
$H_{16}O$, welches durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Sobrerol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, eine von Sobrero bei der Oxydation des Pinenöls mit Sauerstoff im Sonnenlicht erhaltene Verbindung, entspricht die Konstitution

Pinol



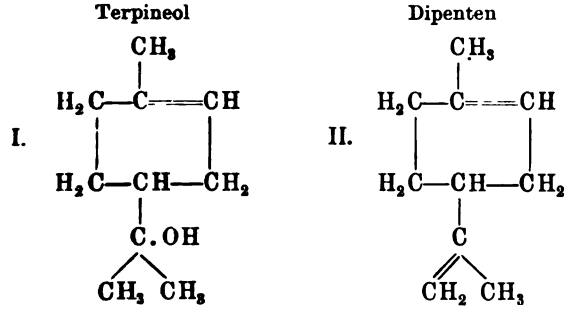
gestellt (vgl. unter Pinen). Dieses Oxyd entsteht nun auch durch Einwirkung weingeistiger Kalilauge auf das Dibromid des Terpineols. Dem Bromide muß daher die durch folgende Gleichung erläuterte Konstitution zukommen:

Terpineoldibromid — Pinol



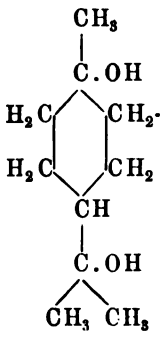
Daraus leiten sich für Terpineol die Formel I., für Dipenten, unter Beachtung der den Limonenen zukommenden Aktivität, die Formel II. ab:

Terpineol — Dipenten

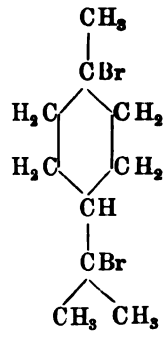


Terpin und den Hydrohalogenadditionsprodukten des Dipentens geben dabei folgende Formeln zu:

Terpin

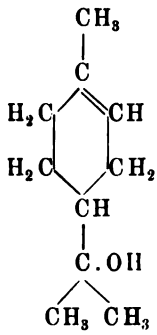


Dipentendihydrobromid

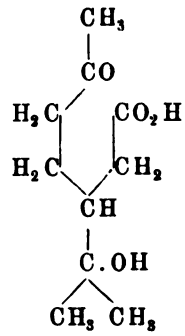


Auch steht die Bildung von Terpenylsäure und Essigsäure bei Oxydation des Terpineols (Wallach) mit der obigen Terpineolfo in Übereinstimmung. Dabei bildet sich als erstes Produkt ein L lakton, $C_{10}H_{16}O_3$[1]):

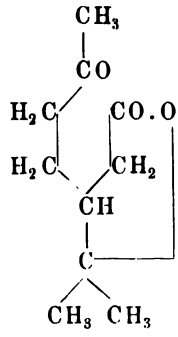
Terpineol



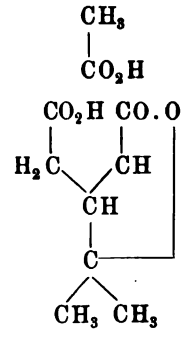
Intermediär gebildete Oxyketonsäure



Ketolakton



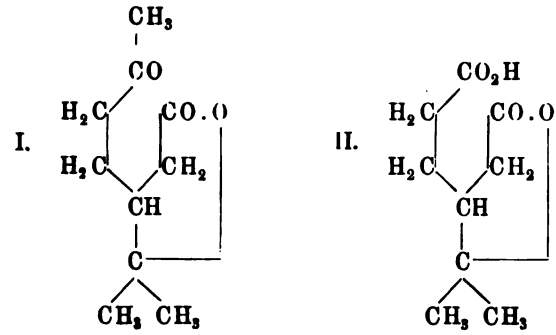
Terpenylsäure + Essigsäure



[1]) Wallach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1776 (1895).

Wallach zog außerdem noch eine andere Formulierung für diese Umwandlungen in Betracht, die hier übergangen werden mag. Sie ist auf die ältere Terpinformel mit den Hydroxylen in den Stellungen 1 und 4 bezogen.

Eine Stütze für die Terpineolformel von Wagner brachten zur gleichen Zeit zwei Abhandlungen von Tiemann und Schmidt, sowie Tiemann und Semmler[1]). In der ersten wurde gezeigt, daß das Terpineol bei der Oxydation mit Chromsäure zuerst in Methoäthyl-heptanolid (I.) übergeht, welches weiter in Homoterpenylsäure (II.) verwandelt wird:



Ferner würde die Doppelbindung $\Delta^{4,(8)}$ in der Seitenkette aus folgenden Erwägungen hervorgehen:

Wie Goldschmidt[2]) früher gefunden hatte, entsteht das Oxim des Carvons, wenn man an Limonen Nitrosochlorid addiert und nachher Chlorwasserstoff aus dem Produkte abspaltet:

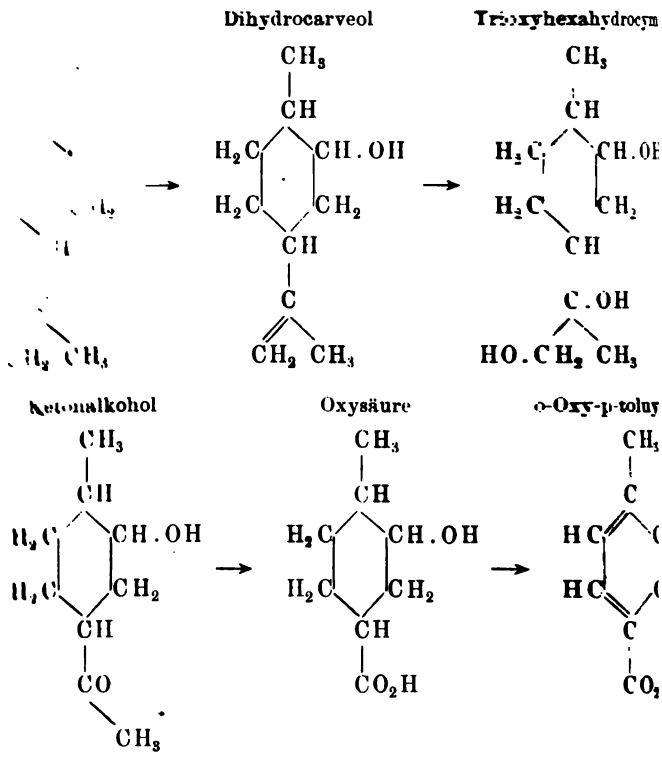
$$C_{10}H_{16} + NOCl = C_{10}H_{16}(NO)Cl;$$

$$C_{10}H_{16}(NO)Cl - HCl = C_{10}H_{14}:NOH.$$

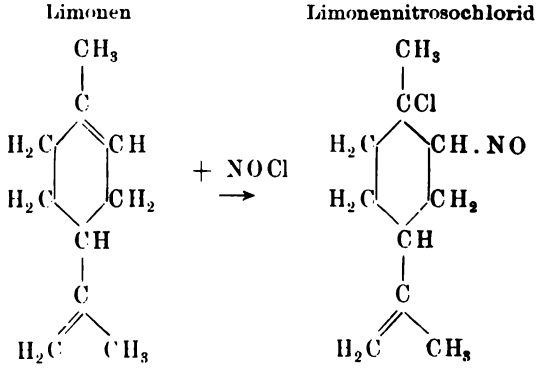
In der ersten Phase der Reaktion geht das Chloratom in die Stellung 1, die Nitrosogruppe in 2, denn sonst wäre die Bildung des Carvoxims, welches den Ketonsauerstoff an dem Kohlenstoff 2 sicher enthält, nicht verständlich. Dieser Übergang weist nun auf eine weitgehende Analogie zwischen dem Dipenten und dem Carvon hin. Tiemann und Semmler erhielten bei der Oxydation des Dihydrocarveols, $C_{10}H_{17}.OH$, welches durch Addition von vier Wasserstoff an Carvon entsteht, ein Trioxyhexahydrocymol, $C_{10}H_{17}(OH)_3$, welches weiter oxydiert einen Ketonalkohol, $C_9H_{16}O_2$, liefert. Durch alkalische Bromlösung wird letzterer in Bromoform und eine Oxysäure, $C_8H_{12}(OH).CO_2H$, gespalten, woraus hervorgeht, daß derselbe die Gruppe $CH_3.CO-$

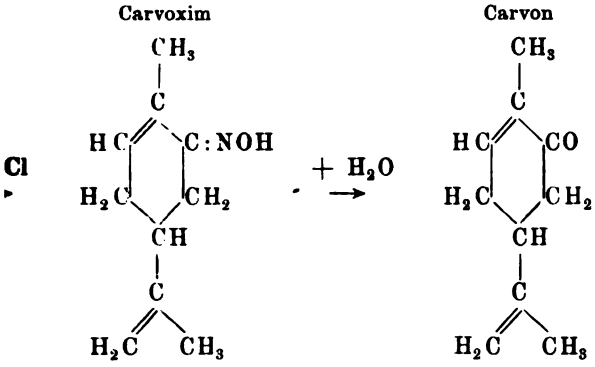
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1781, 2141 (1895). — [2]) Ibid. 17, 1577 (1884); 18, 1729 (1885).

... beim Erhitzen mit Brom auf 190°, in m-O
... erwähnten Umwandlungen lassen sich
... Formeln darstellen:



Die Konstitution des Carvons führt auch in diesem Falle ... Wagnerschen Formel für Dipenten, wenn der Übergang des let... in Carvon nach Goldschmidt (s. oben) berücksichtigt wird:



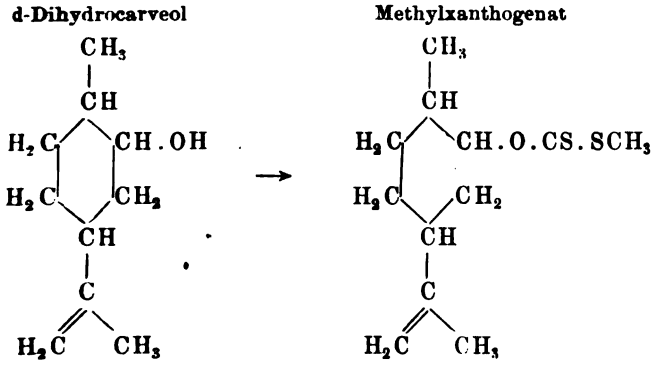


) Formel für Dipenten gilt zur Zeit als feststehend.

Schließlich erübrigt es sich noch anzugeben, daß es Tschugaeff[1]) gen ist, aktives Limonen, von aktivem Carvon ausgehend, dar- llen. Als Material benutzte er ein Dihydrocarveol (s. oben), welches Reduktion von d-Carvon vermittelst Natrium und Alkohol erhalten war. Dieses wurde in das Methylxanthogenat übergeführt. Wie genannte Forscher früher gezeigt hatte[2]), zerfallen die Methyl- hogenate der Alkohole bei der Destillation unter Bildung der den holen entsprechenden Äthylenverbindungen:

$$C_nH_{2m-1}.O.CS.SR = C_nH_{2m-2} + CSO + R.SH.$$

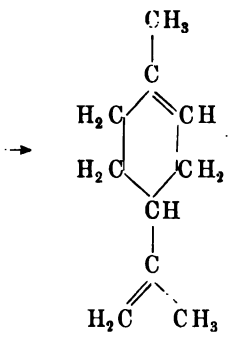
fand nun auch bei dem Methylxanthogenat des Dihydrocarveols t, und als Produkt entstand, neben Kohlenoxysulfid und Methyl- aptan, l-Limonen, welches die Drehung des in der Natur vor- enden Limonens zeigte und das Tetrabromid desselben lieferte. Reaktion läßt sich durch folgende Formeln erläutern:



) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 735 (1900). — [2]) Ibid. **32**, 3332

Totale Synthese des Dipentens.

l-Limonen



Im Jahre 1904 ist es zudem Perkin jun.[1]) gelungen, die totale Synthese des Terpins, des inaktiven Terpineols, sowie des Dipentens auszuführen.

Durch Einwirkung von β-Jodpropionsäureester auf Natriumcyanessigester wurde zuerst der γ-Cyanpentan-αγε-tricarbonsäureester dargestellt

$$2\,RO.CO.CH_2.CH_2J + \begin{matrix} CN \\ CNa_2 \\ CO_2R \end{matrix} = \begin{matrix} RO.CO.CH_2.CH_2 \\ RO.CO.CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CN \\ CO_2R \end{matrix} + 2\,NaJ.$$

Der daraus durch Verseifen mit Salzsäure resultierende freie Pentantricarbonsäure gab beim Kochen mit Acetanhydrid und Destillation die δ-Ketohexahydrobenzoësäure:

$$\begin{matrix} HO_2C.CH_2.CH_2 \\ HO_2C.CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H \longrightarrow OC\!<\!\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H + CO_2 + H_2O,$$

deren Ester, mit Magnesiummethyljodid behandelt, **δ-Oxyhexahydro**toluylsäureester lieferte:

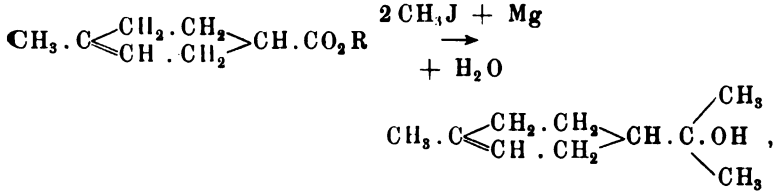
$$CH_3.MgJ + OC\!<\!\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2R \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ HO \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2R.$$

Durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure geht dieser Ester in die entsprechende bromierte Säure und, durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dieser, in die Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäure über:

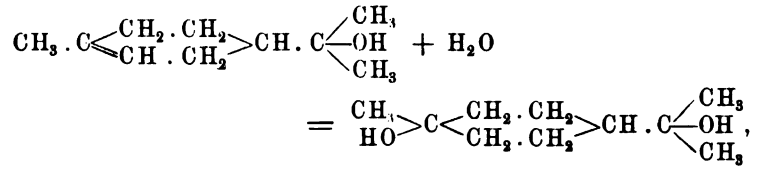
$$\begin{matrix} CH_3 \\ HO \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ Br \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H \longrightarrow CH_3.C\!<\!\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H.$$

[1]) Journ. Chem. Soc. 85, 654 (1904).

Der Ester dieser Säure gibt, mit Magnesium und Methyljodid behandelt und nach Zersetzung des Produktes mit Wasser, inaktives Terpineol:

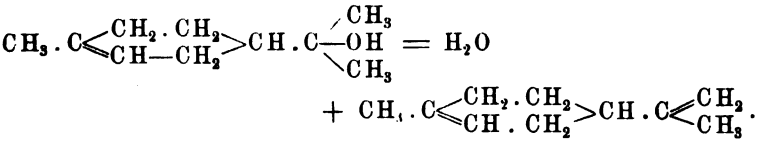


woraus dann, durch Schütteln mit 5prozentiger Schwefelsäure, synthetisches Terpin entsteht:



welches mit dem früher aus Pinen erhaltenen Terpin übereinstimmte.

Andererseits geht das synthetische Terpineol durch Erhitzen mit saurem Natriumsulfat in Dipenten über:



Auch dieser Kohlenwasserstoff zeigte sich in jeder Beziehung mit gewöhnlichem Dipenten identisch.

2. Sylvestren und Carvestren.

Atterberg[1]) fand 1877 in schwedischem Terpentinöl ein neues, wohlcharakterisiertes, optisch aktives Terpen auf, welches er Sylvestren nannte. Er stellte fest, daß es sich mit zwei Molekülen Chlorwasserstoff zu einer bei 72° schmelzenden Verbindung, $C_{10}H_{18}Cl_2$, vereinigt, woraus der Kohlenwasserstoff wieder in aktiver Form regeneriert werden kann. Wallach[2]) rechnete das Sylvestren zu den wahren Methylisopropylbenzolen, da es ein Tetrabromid, ein Dihydrobromid und ferner ein Dihydrojodid liefert. Mit Nitrosochlorid vereinigt sich Sylvestren dagegen zu einem Additionsprodukt von der Bruttoformel $C_{10}H_{16}(NO)Cl$. Eine Lösung des Kohlenwasserstoffs in wasserfreier Essigsäure, oder besser in Essigsäureanhydrid, wird durch einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure intensiv blau gefärbt (charakteristische Reaktion, Wallach).

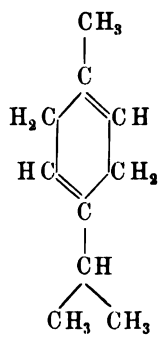
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1202 (1877). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **230**, 240 (1885); **240**, 24 (1887); **245**, 272 (1888).

Ähnliche Eigenschaften und namentlich die blaue Farbenr zeigt ein von v. Baeyer auf künstlichem Wege dargestellter K wasserstoff, den er Carvestren genannt und als die inaktive misch) Modifikation des Sylvestrens angesprochen hat.

Das Carvestren entsteht nach folgenden Reaktionen:

Das nach Wallach[1]) durch Oxydation des Dihydrocarveols (erhaltene Dihydrocarvon, $C_{10}H_{16}O$, wurde von v. Baeyer[2]) vern Eisessigbromwasserstoff in das Hydrobromid, $C_{10}H_{17}BrO$, überg und dieses mit alkoholischem Kali bei 0° behandelt. Dabei wurd das Dihydrocarvon zurück erhalten, sondern ein isomeres Keto Caron, $C_{10}H_{16}O$. Das Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, des letzteren wurde vermittelst Natrium und Alkohol in das Carylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$ wandelt[3]), welches, wie auch das Caron, gegen Kaliumpermangan ständig ist und somit keine doppelte Bindung enthält. Das Car wird von Säuren leicht umgewandelt; dampft man die Lösung chlorwasserstoffsauren Salzes auf dem Wasserbade ein, so tritt U rung in das isomere Vestrylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, ein, welches gegen Kaliumpermanganat als ungesättigt verhält. Beim Destil des salzsauren Salzes in Chlorwasserstoffsäure spaltet diese Ammoniak ab und liefert einen Kohlenwasserstoff, das Carves $C_{10}H_{16}$.

Dem Carvestren, welches 2 Mol. Brom bzw. Halogenwass aufzunehmen vermag und die blaue Farbreaktion des Sylvestrens oben) zeigt, legte v. Baeyer zunächst die Konstitution



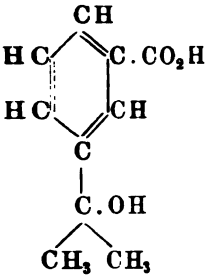
bei, welche er auch für das Sylvestren als aktive Komponent Carvestrens annahm.

In einer späteren Arbeit von v. Baeyer und Villiger[4]) aber eine andere Konstitution für die beiden Kohlenwasserstoff genommen. Das Carvestrendihydrobromid und, wie die gena

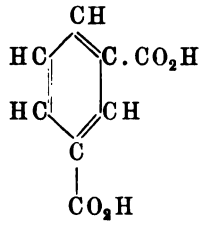
[1]) Ann. Chem. Pharm. 275, 115 (1893); 279, 378 (1894). — d. deutsch. chem. Ges. 27, 1919 (1894). — [3]) Ibid. 27, 3485 (1894). — 31, 1401 (1898).

kurz darauf mitteilten[1]), auch das Sylvestrendihydrobromid durch Behandlung mit Brom und nachherige Reduktion in m-Methylisopropylbenzol) über, dessen Konstitution durch Oxy- m-Oxyisopropylbenzoësäure (I.) und Isophtalsäure (II.) sicher- wurde:

I.

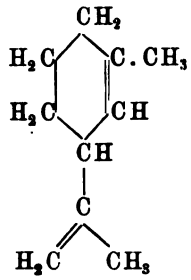


II.



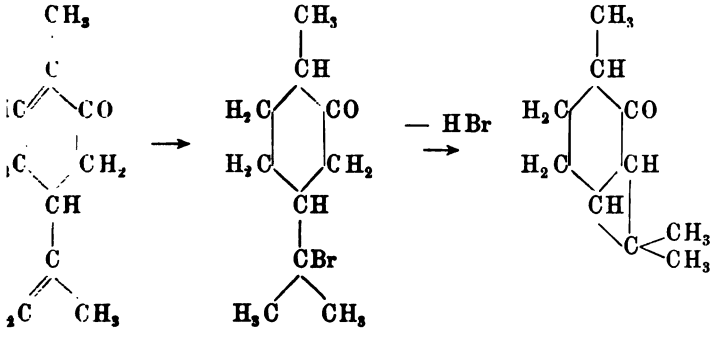
sind Sylvestren und Carvestren Dihydroderivate des m-Cymols sitzen die Konstitution

Sylvestren bzw. Carvestren



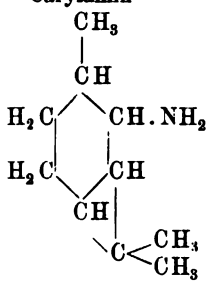
Die Verteilung der Doppelbindungen ergibt sich aus den Be- gen des Carvestrens zum Carvon. v. Baeyer erläutert die Syn- des letzteren aus dem ersteren durch die Formeln:

Carvon — Dihydrocarvonhydrobromid — Caron

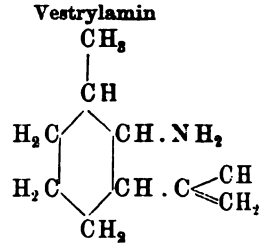


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 2067 (1898).

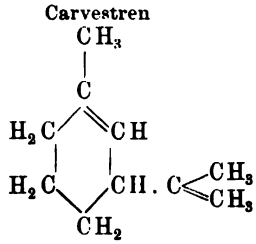
Carylamin



Vestrylamin



Carvestren

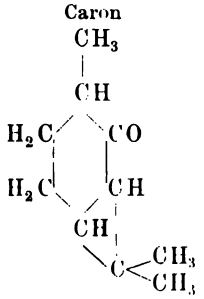


Es findet also bei der Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dihyd carvonhydrobromid eine neue Ringschließung statt, unter Bildung e gegen Kaliumpermanganat beständigen Trimethylenringes, welcher a von Chlorwasserstoffsäure gesprengt wird. Dabei geschieht die A spaltung nicht an demselben Kohlenstoffatom (4) am Sechsringe, wel an der Schließung des Trimethylenringes beteiligt war, sondern Kohlenstoff (3), und dadurch wird der Übergang von der ursprüngli Paraverbindung, Carvon bzw. Dihydrocarvonhydrobromid, in die M verbindung, Vestrylamin bzw. Carvestren erklärt.

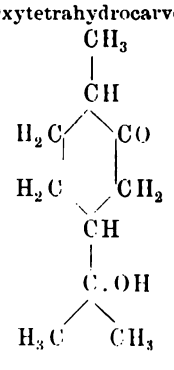
Höchst interessant ist nun die Beobachtung v. Baeyers, daß Trimethylenring im Caron auch am Kohlenstoffatome 4 aufspaltbar

Wird nämlich Caron mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt entsteht das sogenannte Oxytetrahydrocarvon, welches ein Was additionsprodukt des Dihydrocarvons ist und daher die Seitenkette p-Stellung enthält:

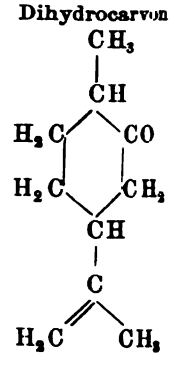
Caron



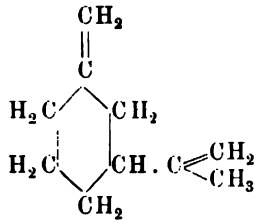
Oxytetrahydrocarvon



Dihydrocarvon



n der letzten Zeit hat Semmler[1]) die Ansicht ausgesprochen, n Carvestren, und vermutlich auch im Sylvestren neben der obigen len Form mit einer Methylgruppe, auch die Pseudoform



nden wäre. da es die Terpinenreaktion (S. 111) mit einer wässerigen nsäurelösung gibt.

3. Terpinolen.

Dieses Terpen kommt in der Natur nicht vor. Es wurde 1885 Wallach[2]) unter den Produkten der Einwirkung von alkoholischer äure auf Terpentinöl entdeckt, welche Reaktion früher von Fla-ky[3]) studiert worden war. Es entsteht ferner nach Wallach[4]) Kochen von kristallwasserhaltigem Terpin (S. 120) oder Terpineol 20) bzw. Cineol mit verdünnter Schwefelsäure, Phosphorsäure oder besser, Oxalsäure. Terpinolen ist das erste Produkt der Wasser-altung. Da es später in andere Terpene, vornehmlich Terpinen, t umgelagert wird, so wird es nur in dem Falle in guter Ausbeute lten. wenn man es durch Einleitung von Wasserdampf sofort nach Bildung entfernt (v. Baeyer[5]); als Ausgangsmaterial eignet sich besten Terpineol.

Terpinolen und seine Derivate sind optisch inaktiv. Mit Brom t es ein Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$. Bemerkenswert ist, daß das aus Terpinolentetrabromid vermittelst Zinkstaub erhaltene Dibromid, $H_{16}Br_2$, durch Einwirkung von Bromwasserstoff dasselbe Tribromid, $H_{17}Br_3$ (Schmp. 110°), liefert, welches durch Bromierung von Di-tendihydrobromid entsteht (v. Baeyer). Schon dies deutet auf eine ammenhörigkeit zwischen Terpinolen und Dipenten. Diese nahe ziehung wird durch die Überführbarkeit des Terpinolens, und zwar rch Einwirkung von Bromwasserstoff, in das 1.8-Dibrommenthan, o das Dihydrobromid des Dipentens (S. 120), bewiesen.

Bei der Bestimmung der Konstitution des Terpinolens ging Baeyer[6]) von dem oben erwähnten Tribromid, $C_{10}H_{17}Br_3$, aus. Er diente sich dabei der beiden folgenden Erfahrungen:

1. Die Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub auf Dibromide mit

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 717 (1901). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 27, 283 (1885); **230**, 262 (1885). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1022 (1879). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **239**, 23 (1887); **275**, 106 (1893). — [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. **27**, 436, 448 (1894). — [6]) Ibid. **27**, 448 (1894).

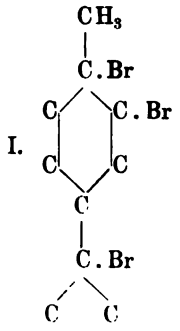
zwei benachbarten Bromatomen verläuft in der Weise, daß di unter Bildung einer Doppelbindung eliminiert werden. Bei einzeln Bromatomen wird aber das Brom entweder durch Wasserstoff ers oder als Bromwasserstoff abgespalten, oder aber, es wird aus dem Brom ein Acetat gebildet.

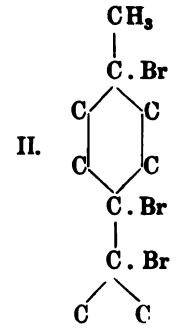
2. Nach Thiele[1]) gibt das Tetramethyläthylen, welches e tertiär-tertiäre Doppelbindung enthält

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C = C\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

bei der Behandlung mit Natriumnitrit und Salzsäure ein kristallinisch Nitrosochlorid, welches sich nicht nur durch seine prächtig blaue Fa von anderen Nitrosochloriden ungesättigter Kohlenwasserstoffe, sond sich auch dadurch von denselben unterscheidet, daß es schon beim E wärmen mit verdünntem Alkohol in seine Komponenten zerfällt u darin den lockeren sogenannten Molekularadditionsprodukten der H logene gleicht.

Das oben erwähnte, von Wallach[2]) durch Bromierung von Dibrommenthan erhaltene, bei 110° schmelzende Tribromid, $C_{10}H_{17}$ welches auch durch Bromwasserstoffanlagerung an das Dibromid Terpinolendibromides entsteht, geht nun bei der Behandlung mit Z staub und Eisessig in das Acetat eines ungesättigten, mit Terp isomeren Alkohols, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$, über. Es enthält daher nach Regel[1]) zwei Bromatome benachbart. Unter Beachtung seiner ziehungen zum 1,8-Dibrommenthan können in dem Tribromid die Br atome nur folgende Stellungen einnehmen[3]):



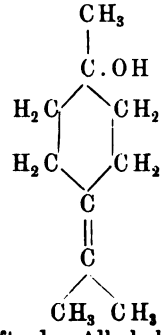


Da aber das erhaltene Acetat des ungesättigten Alkohols mit Natrium nitrit und Salzsäure ein blaues Nitrosochlorid bildet, folglich nach d Regel II. eine Doppelbindung zwischen zwei tertiären Kohlenstoffatom

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 454 (1894). — [2]) Ann. Chem. Phar 264, 24 (1891). — [3]) Für das Dipentendihydrobromid ist hier die spät Wagnersche Konstitution, mit den Bromatomen in der Stellung 1,8 a genommen, wodurch die ursprüngliche Formulierung v. Baeyers, welch es für ein 1,4-Dibrommenthan hielt, eine entsprechende Veränderung erfä

sein muß, so kommt nur die Formel III. in Betracht. Der
t entsprechende Alkohol ist daher folgendermaßen konstituiert:

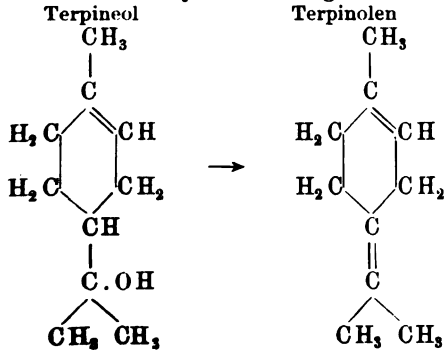
$\Delta^{4(8)}$-Menthenol-1



ird das Acetat verseift, der Alkohol mit Brom in das Dibromid, $Br_2.OH$, verwandelt, und im letzteren das Hydroxyl vermittelst bromwasserstoff gegen Brom ersetzt, so entsteht wieder das gliche Tribromid vom Schmelzpunkt 110°. Dadurch wurde , daß die Verwandlung des Tribromides in das Acetat $C_{10}H_{17}$ H_3O ohne Umlagerung stattfindet.

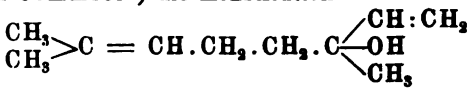
hitzt man das dem obigen Menthenol entsprechende Acetat vor- mit Chinolin, so entsteht Terpinolen, dessen Identität durch brung sowohl in das 1,8-Dibrommenthan (durch Eisessig-Brom- stoff) als auch in das Terpinolentetrabromid (durch Brom) fest- t wurde. Da die Wasserabspaltung aus $\Delta^{4(8)}$-Menthen-1-ol säureabspaltung aus dem Acetat) nur unter Erzeugung einer lbindung Δ^1 stattfinden kann, ist für das Terpinolen die Kon- on eines $\Delta^{1 \cdot 4(8)}$-Menthadiens bewiesen worden, eine Formulierung, mit seiner Inaktivität, sowie mit seiner Bildung aus Terpin und eol bestens übereinstimmt. Da der mit einem benachbarten xyl bei der Wasserabspaltung austretende Wasserstoff am leich- einem tertiären Kohlenstoffatom entnommen wird, so muß das olen das erste Produkt der Einwirkung von verdünnten Säuren rpineol sein, was v. Baeyer auch zeigen konnte:

Terpineol → Terpinolen



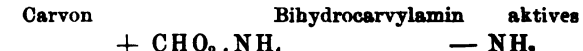
4. Terpinen.

Bei der Einwirkung von verdünnten Säuren auf Terpin bzw. sein Hydrat entstehen, außer Terpinolen und anderen Terpenen, das Terpinen, welches von Wallach[1]) 1885 entdeckt wurde. Es kommt fertig gebildet in dem Cardamomenöl vor, worin es Weber[2]) vermittelst des von ihm entdeckten, gut charakterisierten Nitrosits, $C_{10}H_{16}(NO).O.NO$, nachwies. Da es gegen verdünnte Säuren ungewöhnlich beständig ist, so entsteht es leicht bei der Behandlung von Terpentinöl mit wenig konzentrierter Schwefelsäure, ferner durch Kochen von Pinen, Dipenten und Phellandren mit verdünnter Schwefelsäure. Durch dieses Reagens wird Terpinen auch aus Terpineol, Cineol und Dihydrocarveol gebildet. Mit Brom und Halogenwasserstoffsäuren gibt Terpinen nur flüssige Additionsprodukte. Es wird leicht zu p-Cymol oxydiert. Mit der Beckmannschen Mischung zeigt es die Terpinenreaktion v. Baeyers (S. 111), indem es, damit geschüttelt, zuerst harzige Tröpfchen abscheidet, die durch Oxydation bald in Lösung gehen. Terpinen entsteht, wie Bertram und Wahlbaum[3]) gezeigt haben, neben Dipenten, bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Linalaol, welches Tiemann und Semmler[4]) die Konstitution

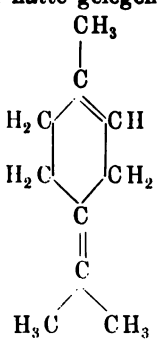


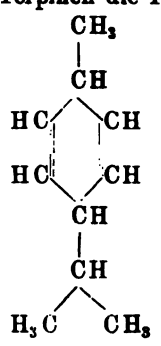
beilegten. Für die Beurteilung der Konstitution des Terpens ist die künstliche Darstellung eines aktiven Terpinens seitens Wallachs[5]) wichtig. Das salzsaure Salz des beim Erhitzen von Carvon mit Ammoniumformiat erhaltenen Bihydrocarvylamins geht bei höherer Temperatur in diesen Kohlenwasserstoff über:

Carvon Bihydrocarvylamin aktives Terpinen



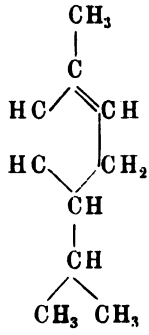
Wallach hatte gelegentlich[6]) für das Terpinen die Formeln



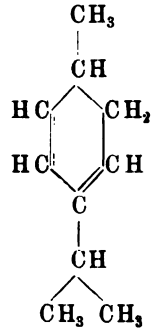


[1]) Ann. Chem. Pharm. **230**, 254 (1885). — [2]) Ibid. **238**, 107 (1887). — [3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **45**, 601 (1892). — [4]) Ber. d. deutsch. chem

kutiert, und zwar die zweite vorgezogen. v. Baeyer[1]) gab ihm sterhin eine der Formeln



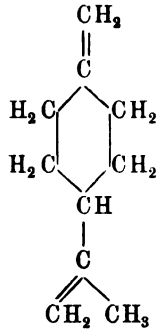
I.



II.

denen er aus folgenden Gründen die Konstitution I. dem Terpinen die Formel II. dem von ihm[2]) aus Methylisopropylsuccinylbernsäureester künstlich dargestellten Terpen (s. unten) beilegte. Da Terpinen mit Bromwasserstoff das Dipentenhydrobromid nicht rt, gehört es nicht zu den drei direkt vom Terpineol ableitbaren penen. Da es ferner stets als Endprodukt der Einwirkung von ren auf andere Terpene entsteht, so wäre anzunehmen, daß wegen r gegenseitigen Anziehungen der Doppelbindungen diese in benachter Stellung vorhanden sind. Die übrigen Erwägungen v. Baeyers uhen auf der später als irrtümlich erkannten Annahme, daß Dipenten 2-Menthadiën ist.

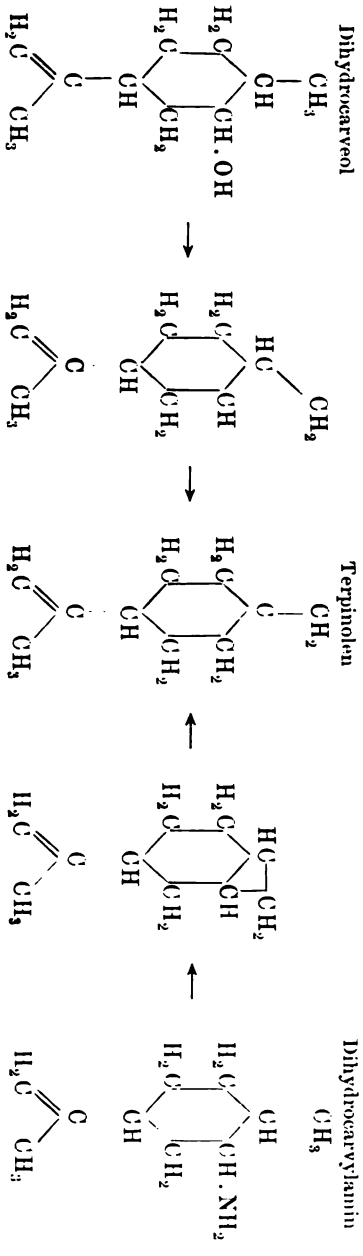
Im Jahre 1901 hat Semmler[3]) angenommen, daß Terpinen den genannten Pseudoterpenen (S. 111) zuzurechnen und nach der Formel



nstituiert sei. Wegen der Bildung eines aktiven Terpinens aus Didrocarveol und Dihydrocarvylamin (s. oben) wäre in demselben wie diesen eine Doppelbindung $\Delta^{8,9}$ in der Seitenkette vorhanden. In

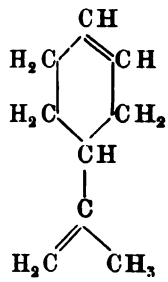
[1]) 28, 2126 (1895). — [2]) Ibid. 24, 3984 (1891). — [3]) Ann. Chem. Pharm. 7, 145 (1893).

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 453, 815 (1894). — [2]) Ibid. 26, 233 (1893). — [3]) Ibid. 34, 709, 713 (1901).



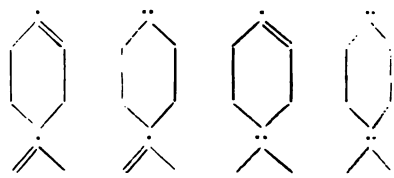
dem Dihydrocarveol und dem Dihydrocarvylamin ist die Hydroxyl- bzw. Aminogruppe in der Stellung 2 vorhanden. Daher entsteht bei der Wasser- bzw. Ammoniakabspaltung nicht eine Doppelbindung Δ^1, sondern der Wasserstoff wird leichter von der in 1 gebundenen Methylgruppe abgespalten. Es tritt, unter intermediärer Bildung eines Trimethylenringes, die Doppelbindung $\Delta^{1,7}$ (s. nebenstehend) auf:

Mit dieser Auffassung steht in Einklang, daß das Terpinolennitrit bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol in ein niederes Homologes, C_9H_{12}, des Terpinens übergeht, welchem Semmler die Konstitution beilegte:



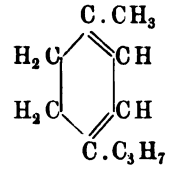
Eine andere Auffassung hat Harries[1]) später, und zwar auf folgende Gründe gestützt, entwickelt.

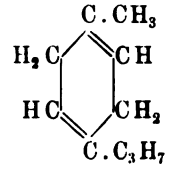
Da Terpinen durch Bromwasserstoff nicht in Dipentenhydrobromid übergeht, sind folgende Konfigurationen für den Kohlenwasserstoff ausgeschlossen:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1169 (1902

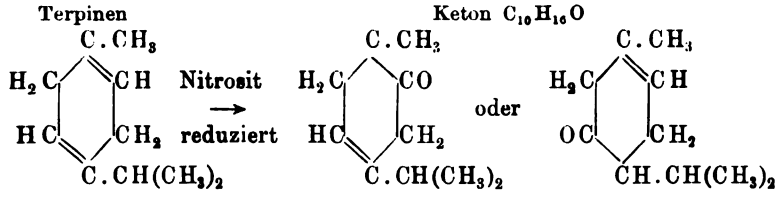
Die Bildung des Terpinens aus Bihydrocarvylamin bzw. Terpineol (s. oben) läßt erkennen, daß eine doppelte Bindung in Δ^1 gelagert ist. Da die zweite Äthylenbindung, nach den obigen Formeln, weder in $\Delta^{8(9)}$ noch in $\Delta^{4(8)}$ vorhanden ist, muß sie in den Kern gewandert sein. Wegen der Inaktivität des Terpinens sind dann nur zwei Möglichkeiten diskutierbar:

I. 

II. 

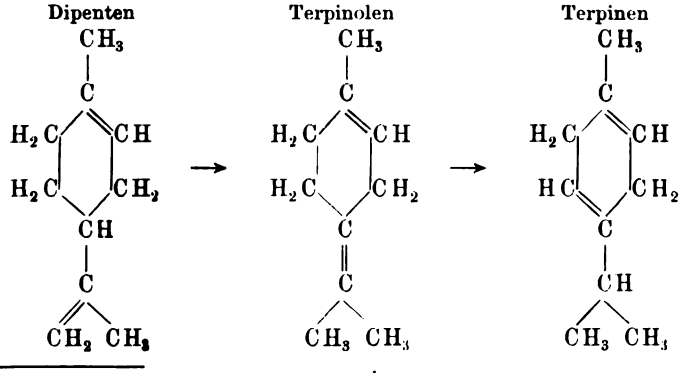
Nun liefert das Terpinen ein Nitrosit, welches nach Wallach[1]) durch Reduktion in ein ungesättigtes Keton, $C_{10}H_{16}O$, übergeht; dieses ist mit keinem bekannten Keton identisch. Wenn Terpinen $\Delta^{1,3}$-Menthadiën wäre, so müßte entweder Carvomenthon oder Menthon entstehen (vgl. Wallach[2]). Da sich aber ein ungesättigtes Keton bildet, kann die Carbonylgruppe zu der restierenden Doppelbindung nur in $\beta\gamma$-Stellung stehen:

Terpinen — Nitrosit → reduziert — Keton $C_{10}H_{16}O$ — oder



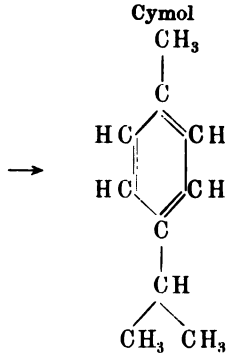
Das Terpinen wäre daher $\Delta^{1,4}$-Menthadiën und sollte identisch sein mit dem synthetischen Terpen von Baeyer (S. 143) aus Succinylobernsteinsäureester. Folgende Formelreihe zeigt den successiven Übergang von Dipenten über Terpinolen in Terpinen, sowie die leicht erfolgende Umwandlung des Terpinens in Cymol:

Dipenten → Terpinolen → Terpinen



[1]) Ann. Chem. Pharm. **313**, 361 (1900). — [2]) Wallach und Herbig, ibid. **387**, 371 (1895); **313**, 345 (1900).

Cymol



5. Phellandren.

Dieser Kohlenwasserstoff, welcher schon im Jahre 1842 von Cahours[1]) im Bitterfenchelöl vermittelst seines Nitrits entdeckt und später von anderen Forschern als Bestandteil vieler ätherischer Öle aufgefunden wurde, gehört zu den unbeständigsten Terpenen. Er wird schon durch Destillation bei gewöhnlichem Drucke verändert; Bromwasserstoff verwandelt ihn in Derivate des Dipentens, alkoholische Schwefelsäure führt ihn in Terpinen über. Er kommt in zwei optisch aktiven, gleichdrehenden Modifikationen in der Natur vor (s. unten).

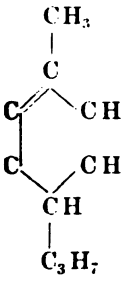
Die Untersuchungen[2]) über Phellandren beziehen sich, wegen der Unmöglichkeit, den Kohlenwasserstoff in reinem Zustande darzustellen, auf das erwähnte Nitrit, für welches Wallach die bimolekulare Zusammensetzung $C_{10}H_{16}(N_2O_3)_2C_{10}H_{16}$ ermittelte; dasselbe zeigt sich als ungesättigt (vgl. unten). Das aus den l-Phellandren enthaltenden ätherischen Ölen abgeschiedene Nitrit ist rechtsdrehend, das aus rechtsdrehenden phellandrenhaltigen Ölen erhaltene ebenso stark linksdrehend. Durch Zusammenmischen beider entsteht das inaktive Nitrit (S. 140).

Es gelang 1895 Wallach, das Phellandren mit den Verbindungen der Carvonreihe in Beziehung zu setzen[3]). Durch Einwirkung von Natriumäthylat geht das Nitrit in eine Verbindung, $C_{10}H_{15}NO_2$, über, woraus bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol gleichzeitig Tetrahydrocarvon, $C_{10}H_{18}O$, Tetrahydrocarveol, $C_{10}H_{19}.OH$, und Tetrahydrocarvylamin, $C_{10}H_{19}.NH_2$, gebildet werden. Daraus konnte geschlossen werden[4]), daß im Phellandren die Gruppierung der Kohlenstoffatome dieselbe ist, wie im Carvenon, und daß eine Äthylenbindung des Phellandrens aus dem Kohlenstoffatom herausgeht, welches im Carvon das

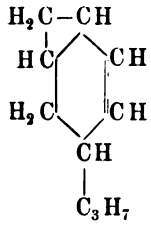
[1]) Ann. Chem. Pharm. **41**, 74 (1842). — [2]) Wallach, ibid. **239**, 40 (1887); **246**, 232, 283 (1888); **252**, 102 (1889); **287**, 371 (1895); **313**, 345 (1901). — [3]) Ibid. **287**, 376 (1895). — [4]) Ibid. S. 382.

ffatom trägt. Ferner ist es ein wahres Hydrocymol, da sein
d durch alkoholisches Kali in Cymol übergeht. Die refrakto-
en Konstanten des rohen Phellandrens zeigen, daß es zwei
indungen enthält. Schließlich deutet das Verhalten des Phel-
itrites, das demjenigen des Anetholnitrits sehr ähnlich ist, auf
kommen der Gruppe —HC=CH— im Phellandren hin.

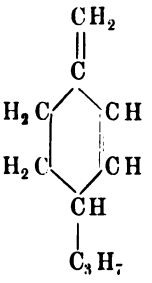
f diese Beobachtungen gestützt, zog Wallach[1]) für den
asserstoff folgende drei Formeln in Betracht:



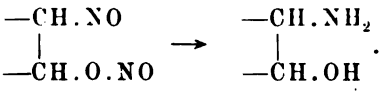
II.



III.



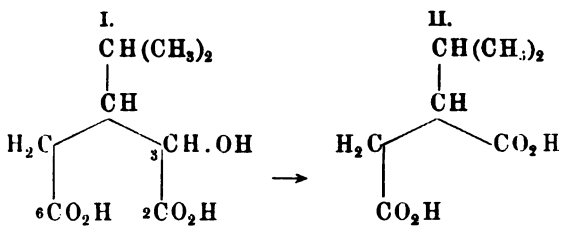
von diesen Formeln, deren Träger leicht ineinander verwandel-
müssen, dem Phellandren zuzuschreiben ist, und von welcher
rivate ableitbar sind, blieb unentschieden. Das gesättigte Nitrit
h wahrscheinlich von der Formel II. herleiten, da es bei vor-
Reduktion in saurer Lösung eine Oxybase zu liefern scheint[2]),
hend folgender Umwandlung der in dem Nitrit vorkommenden



rch eine 1903 publizierte Abhandlung von Semmler[3]) wurde
ge nach der Konstitution des Phellandrens ihrer Feststellung
rückt.

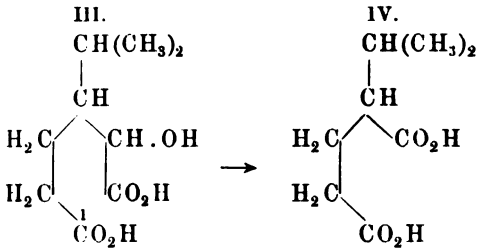
mmler wies zunächst darauf hin, daß man im Phellandrennitrit
hr die Konstitution des Ausgangsmaterials zu haben brauchte,
darauf gebaute Strukturbestimmungen unsicher wären. Bei
dation des aus Eukalyptusöl isolierten Rohphellendrens mit
ermanganat unter Eiskühlung erhielt er in quantitativer Aus-
ne Mischung von zwei α-Oxydicarbonsäuren, von denen die eine
feracetat ein schwer lösliches, die zweite ein lösliches Kupfersalz
Jene erwies sich, da sie, mit Bleisuperoxyd weiter oxydiert,
pylbernsteinsäure (II.) lieferte, als α-Oxy-β-isopropylglutar-
.) bzw. ihr Lakton:

Ann. Chem. Pharm. **313**, 356 (1901). — [2]) Gazz. chim. ital. **16**, 229 - [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1749 (1903).



(Formelschema 1)

diese aber, welche in ähnlicher Weise in l-α-Isopropylgl säure (IV.) überging, als α_1-Oxy-β_1-isopropyladipinsäure (III.) ihr Lakton:

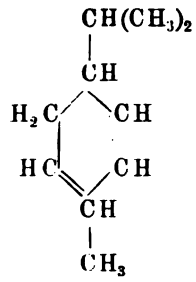


(Formelschema 2)

Da Semmler ferner nachwies, daß die α-Oxyisopropylad säure (III.) durch Kaliumpermanganat in α-Oxyisopropylglutarsäur nicht übergeführt wird, so konnte die gleichzeitige Entstehung b Säuren bei der Oxydation des Phellandrens nur darauf beruhen, letzteres aus einem Gemenge zweier isomerer Kohl wasserstoffe besteht.

Aus dem Formelschema 1. geht nun hervor, daß in dem Antei ursprünglichen Kohlenwasserstoffs, welcher α-Oxyisopropylglutarsäu liefert, eine doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 u vorhanden sein muß. Wäre diese die einzige doppelte Bindung müßte noch ein anderer Ring vorhanden sein; in diesem Falle w aber eine Dicarbonsäure, $C_{10}H_{16}O_4$, entstehen, was aber nicht in geringsten Spuren der Fall war. Anderseits geht aus dem Molek brechungsvermögen des angewandten Rohphellandrens hervor, daß doppelte Bindungen in den beiden Phellandrenen vorhanden Es bleibt nur übrig, eine zweite doppelte Bindung anzunehmen zwi den Kohlenstoffatomen 6 und dem benachbarten, welches die Me gruppe trägt. Dem entsprechenden Phellandren kommt daher eind die Formel I. (unten) zu, und dasselbe wurde von Semmler Nor Phellandren genannt. Dem zweiten Phellandren käme aber dem Formelschema 2 (oben) die folgende Konstitution II. eines Pse oder Ortho-Terpens zu:

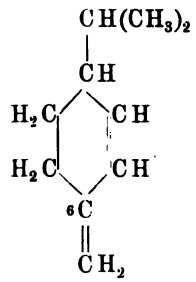
Normal-Phellandren



I.

Pseudo-Phellandren

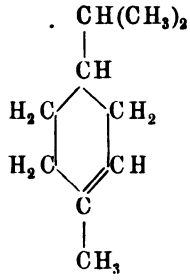
II.



e nämlich in dem Pseudophellandren statt einer zweiten
i Bindung ein Dreiring vorhanden, so dürfte bei der schwachen
a das Kohlenstoffatom 6 nicht unoxydiert bleiben.

dieser Auffassung steht die Bromierung des Phellandrens in
immung. Es nimmt in Eisessig zwei Bromatome leicht auf.
i Dibromid in alkoholische Alkalilauge eingetragen, so findet
rwärmung statt. Als Produkte werden Cymol, aus dem Di-
es Normalphellandrens stammend, und eine bromhaltige Äth-
idung, $C_{10}H_{16}Br(OC_2H_5)$, aus dem Pseudophellandrendibromid
n, erhalten.

der Einwirkung von Natrium und Alkohol gehen die beiden
ene in ein und dasselbe Dihydrophellandren über, welchem
r folgende Konstitution erteilte:



er allerletzten Zeit haben Wallach und Beschke[1]) weitere
ngen über Phellandren mitgeteilt. Sie fanden, daß nur das
lren[2]) des Elemiöles und des Bitterfenchelöles den optischen
des l-Phellandrens im australischen Eukalyptusöl darstellt,
der im Wasserfenchelöl vorkommende Kohlenwasserstoff,

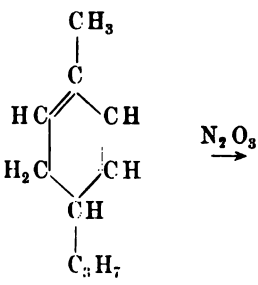
Chem. Pharm. 336, 9 (1904). — [2]) Unter Phellandren verstehen
nd Beschke ein Terpen, das in Berührung mit N_2O_3 in einem
n, wasserfreien Lösungsmittel (Ligroin) und bei einer Temperatur
fort ein wohlcharakterisiertes Nitrit abscheidet.

$C_{10}H_{16}$, einer anderen Reihe gehört. Erstere wurden als d-α-Phellandren und l-α-Phellandren, letzterer als β-Phellandren bezeichnet.

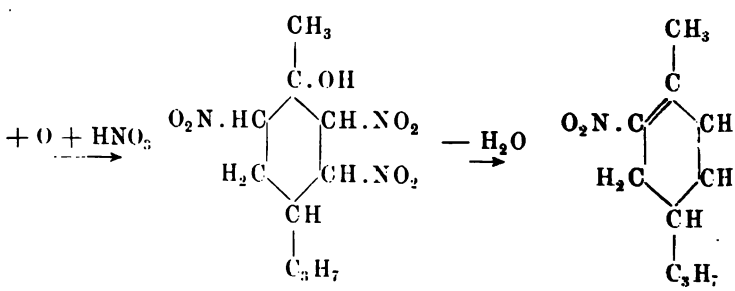
Die optisch isomeren α-Phellandrene liefern je zwei stereoisomere Nitrite, $C_{10}H_{16}(NO).NO_2$, eine schwerer lösliche bei 112 bis 113° schmelzende α-Modifikation und eine leichter lösliche β-Modifikation vom Schmelzpunkt 105°. Die Nitritpaare aus d-α-Phellandren und l-α-Phellandren stellen optische Antipoden dar. Die α- und β-Nitrite sind ungesättigt, werden aber in Acetonlösung von Kaliumpermanganat nur langsam angegriffen. Sie liefern bei chemischen Umwandlungen chemisch und physikalisch identische Produkte. Mit diesem Nachweis erklärt sich die Tatsache, daß man immer zu einheitlichen Verbindungen kommt, auch wenn man bei Umformungen von dem Gemisch der Nitrite ausgeht.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·4) auf in Eisessig suspendiertes Phellandrennitrit erhält man wahrscheinlich ein Trinitrocymol, welches bei der Reduktion unter Abspaltung von Wasserstoff und Ammoniak in 3,6-Diamino-p-cymol übergeht. Die Konstitution des letzteren ergibt sich daraus, daß es bei der Oxydation Thymochinon liefert. Diese Umwandlung wird durch folgendes Formelschema am besten erklärt:

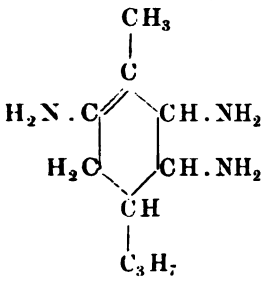
α-Phellandrene → α-Phellandrennitrite



Zwischenprodukt → Trinitrotetrahydro

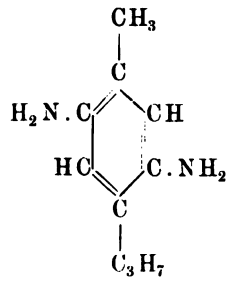


Triamidotetrahydrocymol (nicht isoliert)

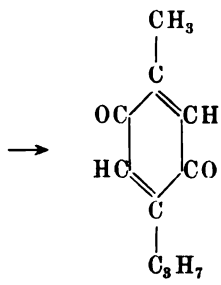


— NH_3, — H_2

3, 6-Diamidothymol

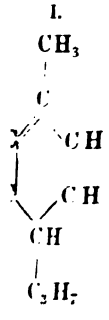


Thymochinon

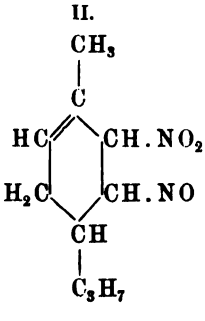


Nach dem Verfahren, welches vom Anetholnitrit zu β-Nitroanethol (Einwirkung von alkoholischem Kali bei 0°), gehen die Nitrite d- und l-α-Phellandrens in die entsprechenden β-Nitrophellandrene, $C_{10}H_{15}.NO_2$, über, die optisch aktiv sind und dieselbe Drehung wie ursprüngliche Terpen zeigen. Die Nitrophellandrene liefern mit Staub und Eisessig Ketone, welche die optisch aktiven Modifikationen des Carvotanacetons oder Δ^6-p-Menthenon-2 darstellen. Die Formel der Verbindung (IV.) läßt erkennen, daß im Nitrophellandren (III.) folglich auch im α-Phellandrennitrosit (II.) eine Nitrogruppe in der Stellung 2 vorhanden ist. Aus diesem allen ergibt sich, daß den α-Phellandrenen die von Semmler (s. oben) gegebene Formel (I.) des Normalphellandrens zukommt:

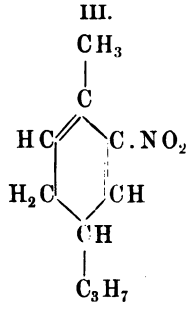
I.



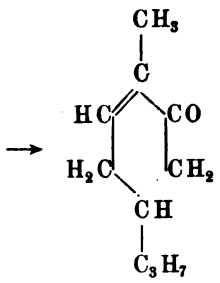
II.



III.



IV.



Für die α- bzw. Normalphellandrene scheint somit die Kons als $\Delta^{1,5}$-p-Menthadiëne sichergestellt zu sein.

Das β-Phellandren des Wasserfenchelöles siedet etwas n und besitzt eine etwas höhere Dichte wie die α-Phellandrene. ebenfalls zwei Nitrite (Schmelzp. des α-Nitrits 102°, der des β 97 bis 98°). Das daraus erhaltene Nitro-β-Phellandren liefert Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig, außer Aminoderivat flüssiges Keton, welches mit keinem bekannten Keton identi β-Phellandren ist daher von den α-Phellandrenen chemisch vers und ist keinenfalls ein p-Hydrocymol.

6. Isothujen.

Semmler, der Entdecker des Tanacetons oder, wie es W nannte, des Thujons, $C_{10}H_{16}O$, hatte den vergeblichen Vers macht[1]), aus dem daraus erhaltenen Thujylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, dem aus Thujon erhaltenen Alkohol, Thujol, $C_{10}H_{17}.OH$, en durch Kochen mit Anilin das entsprechende Terpen darzustell Chlorid wurde dabei nicht zersetzt. Wohl gelang es ihm, und zeitig auch Wallach[2]), aus dem salzsauren Salze des entspre Amins, $C_{10}H_{17}.NH_2$, welches durch Reduktion von Thujonox steht, durch Erhitzen einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, welc Namen Thujen erhielt, darzustellen. Während aber das Thujon Additionsvermögen und seiner Molekularrefraktion nach, keine bindung enthält und daher ein bicyklisches Keton ist, daraus erhaltene Kohlenwasserstoff ein Brechungsvermögen, einem monocyklischen Terpen mit zwei Doppelbindun spricht. Bei der Verwandlung des ersteren in das letztere ein Ringelement aufgespalten und durch eine Äthylenbindun worden.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 3345 (1892). — [2]) Ann. Cher 272, 111 (1893); 286, 99 (1895).

Eine ähnliche Umwandlung erleidet das Thujon selbst beim Kochen verdünnter Schwefelsäure. Das dabei entstehende, isomere Isojon, $C_{10}H_{16}O$, zeigt einen viel höheren Siedepunkt (230 bis 231°) als Thujon (203°); seine Refraktion zeigt, daß es eine Doppelbindung enthält und daher monocyklisch ist. Das Isothujonoxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, welches nach Wallach auch durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure aus Thujonoxim entsteht, liefert bei der Reduktion das Thujonamin; dieses ist mit dem Thujonamin aus Thujonoxim isomer und gibt beim Destillieren des Hydrochlorids einen Kohlenwasserstoff, welcher, seinen physikalischen Konstanten nach, mit dem aus Thujonamin erhaltenen Thujen höchst wahrscheinlich identisch ist (Wallach[1]); zeigt ein Brechungsvermögen, welches zwei Doppelbindungen entspricht.

Wie Tschugaeff[2]) in einer Arbeit vom Jahre 1900 betonte, ist dieser Kohlenwasserstoff als ein Derivat des monocyklischen Isojons aufzufassen. Er schlägt vor, denselben als Isothujen zu bezeichnen. Es gelang ihm (vgl. S. 123), aus dem bicyklischen Thujylalkohol, welcher zum Thujon in derselben Beziehung wie Borneol zum Kampher steht:

Thujon Thujylalkohol

$$C_{10}H_{16}O + 2H = C_{10}H_{17}.OH,$$

das entsprechende bicyklische Terpen, $C_{10}H_{16}$, darzustellen:

Thujylxanthogensäure-methylester

$$C_{10}H_{17}.O.CS.SCH_3 = COS + CH_3SH + C_{10}H_{16}.$$

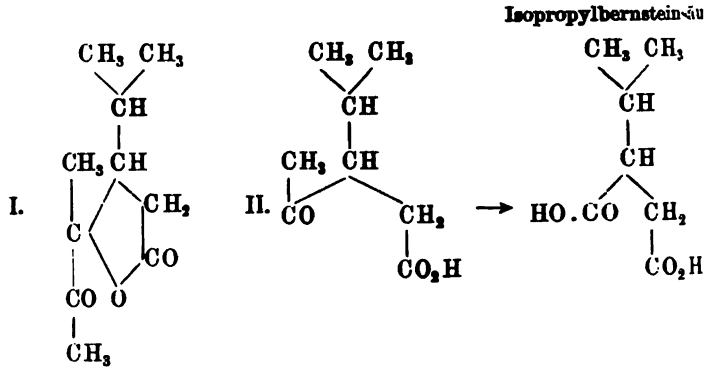
Dieser als Thujen bezeichnete Kohlenwasserstoff, welcher später unter den bicyklischen Terpenen behandelt werden soll, zeigt einen niederen Siedepunkt (151 bis 152,5°), als das Isothujen von Semmler und Wallach, und enthält, seinen Brechungskonstanten nach, nur eine Äthylenbindung.

Das Isothujen, welches den höheren Siedepunkt (170 bis 172°) der monocyklischen Terpene hat, ist bisher nur wenig untersucht. Folgendes ist über seine Konstitution bekannt.

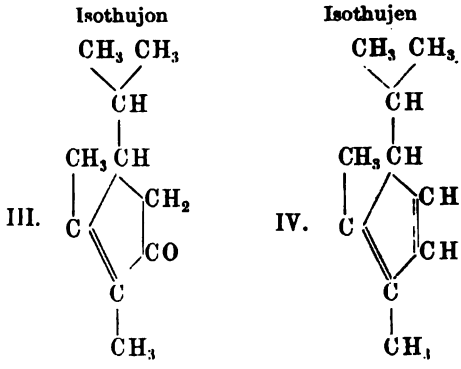
Semmler hat das Isothujon, den Stammkörper des Thujens, einer energischen Oxydation unterzogen[3]) und als erstes Oxydationsprodukt das Ketolakton, $C_{10}H_{16}O_3$, erhalten, welches bei weiterer Oxydation eine Ketonsäure, $C_9H_{14}O_3$, liefert. Da diese mit alkalischer Bromlösung in Isopropylbernsteinsäure, $C_7H_{12}O_4$, übergeht, so gibt Semmler dem

[1]) Ann. Chem. Pharm. **286**, 95, 101 (1895). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 3118 (1900). — [3]) Ibid. **33**, 275 (1900).

Ketolakton die Formel (I.), und der Säure $C_8H_{14}O_3$ die Formel II. ein β-Isopropyllävulinsäure:



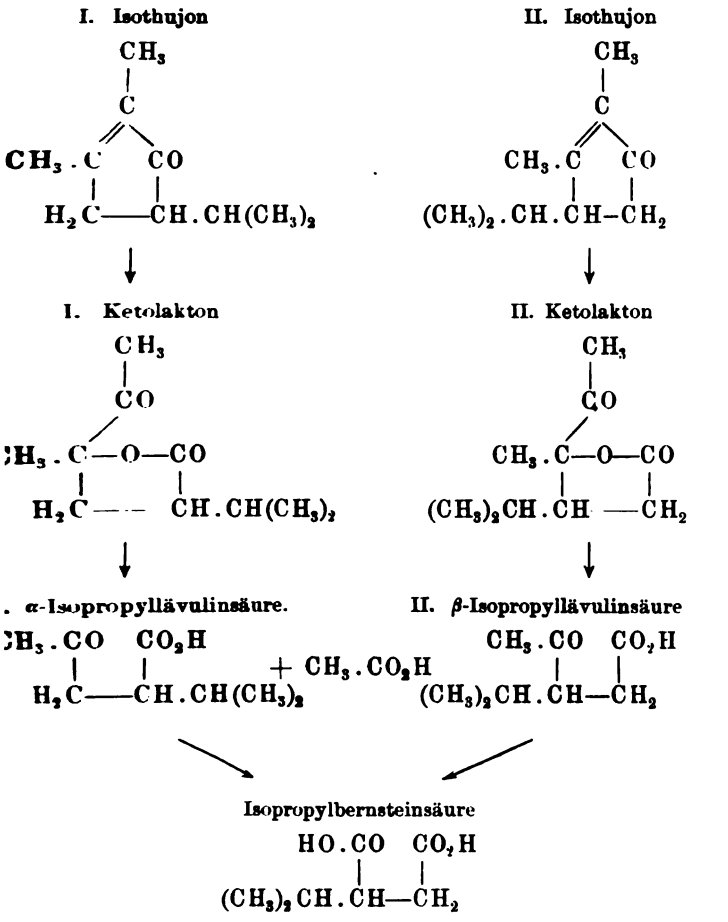
Isothujon hätte demnach die folgende Formel III.; falls keine lagerung bei seiner Verwandlung in Isothujen stattfindet, käme di Kohlenwasserstoffe die Formel IV. zu:



Beide wären demnach Derivate des 1-Isopropyl-4,5-dime cyklopentans.

Gleichzeitig hatte Wallach[1]) die Oxydation des Isothujons Kaliumpermanganat vorgenommen und ebenfalls das Ketolakton, $C_{10}H$ eine Ketonsäure, $C_9H_{16}O_3$, und die Isopropyllävulinsäure, C_8H erhalten, deren Abbau zu Isopropylbernsteinsäure nach Sem weiter bestätigt wurde. Er hob aber hervor, daß letztere Säure so aus einer α- wie aus einer β-Isopropyllävulinsäure entstehen kann, daß für Isothujon daher zwei Konstitutionsmöglichkeiten in I kommen:

[1]) Ann. Chem. Pharm. 323, 333 (1902); vgl. Ber. d. deutsch. chem 30, 426 (1897).



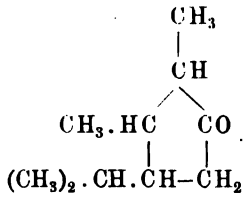
Durch Einwirkung von Benzaldehyd und Natriumäthylat, wobei Benzylidenverbindung entstand, wurde nun bewiesen, daß dem ujon die von Semmler angenommene Konstitution II. tatsächlich mmt, weil nur in dem Falle die Benzylidenverbindung entstehen , daß die Gruppe —CH_2.CO— in ersterem vorhanden ist.

Bei der Reduktion des Isothujons hatte Wallach früher einen ndären Alkohol, das Thujamenthol, $C_{10}H_{19}$.OH, erhalten, ber durch Oxydation das entsprechende mit Tetrahydrocarveol me Keton, das Thujamenthon, $C_{10}H_{18}O$, liefert. Daß dieses fall β-Isopropyllävulinsäure als letztes Oxydationsprodukt liefert mler) und nach Wallach in eine Benzylidenverbindung,

$$C_{10}H_{16}{=}O{=}CH.C_6H_5$$

übergeht, wird dadurch erklärt, daß es denselben Fünfring wie Isothujon enthält:

Thujamenthon

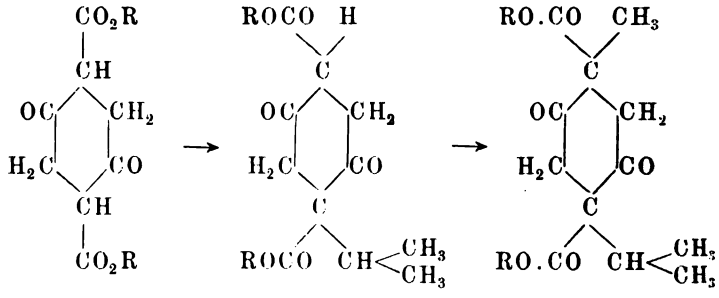


Während die Konstitution des Isothujons ziemlich sicher feststeht, werden aber erst weitere mit dem Isothujen vorzunehmende Versuche lehren, ob diesem Kohlenwasserstoff tatsächlich die Tschugaeffsche Formel zukommt.

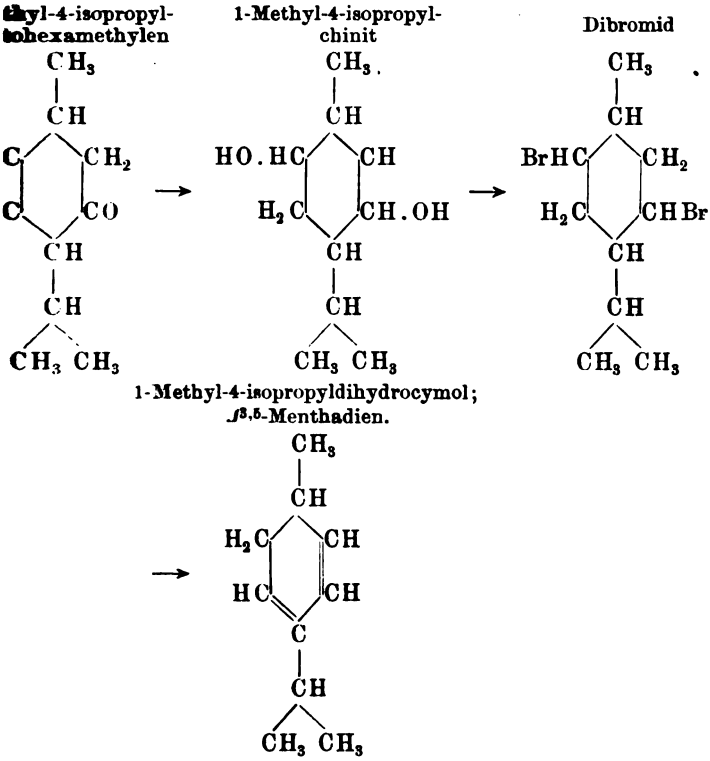
7. 1-Methyl-4-isopropyldihydrocymol (v. Baeyer).

Die von v. Baeyer[1]) 1893 ausgeführten, auf eine totale Synthese eines Terpens gerichteten Versuche, resultierten in einem Kohlenwasserstoff der obigen Konstitution, der sich aber mit keinem bekannten Terpen als identisch erwies. Er ging dabei von Succinylbernsteinsäureester aus, in welchem er successive die Isopropyl- und die Methylgruppe durch Einwirkung der entsprechenden Jodalkyle in Gegenwart von Natriumalkoholat einführte, die erhaltene Verbindung verseifte und nachher die Carboxyle abspaltete. Das zweifach alkylierte Diketohexamethylen wurde nachher in dem entsprechenden doppelsekundären Alkohol, Methylisopropylchinit, verwandelt. In letzterem wurden die Hydroxyle durch Brom ersetzt und schließlich aus dem Dibromid 2 Mol. Bromwasserstoff durch Kochen mit Chinolin abgespalten:

Succinylbernsteinsäureester — Isopropylsuccinylbernsteinsäureester — Methylisopropylsuccinylbernsteinsäureester



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 232 (1893).



Bromwasserstoffabspaltung konnte natürlich verschiedentlich
en. Wie früher angegeben wurde (S. 133), legte v. Baeyer
dem erhaltenen Kohlenwasserstoff die oben abgebildete Kon-
bei; seine Beweisführung ist aber, wegen später entdeckter
n, hinfällig geworden, wie auch bereits a. a. O. angegeben
und später im speziellen Teil erörtert wird.

II. Bicyklische Terpene.

1. Camphen.

a) Ältere Untersuchungen.

nphen wurde von Berthelot[2]) durch Erhitzen des Hydro-
, $C_{10}H_{17}Cl$, und des Hydrobromides, $C_{10}H_{17}Br$, des Pinens mit
r Seife oder Natriumstearat auf 200 bis 220° zuerst dargestellt.
ksdrehenden Pinen, dem Terebenthen, ausgehend, erhielt er
hendes Camphen, das Terecamphen, während rechtsdrehendes
as Australen, rechtsdrehendes Austracamphen lieferte. Bei

Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 453 (1894). — [2]) Compt. rend. 47,
5); Ann. Chem. Pharm., Suppl. 2, 226 (1862).

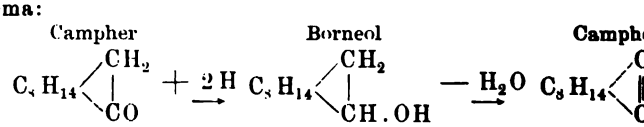
der Anwendung von Natriumbenzoat wurde dagegen ein inaktives Camphen gebildet. Zum selben Resultat gelangte Riban[1]) mit Anwendung von alkoholischem Kali bei 180°. Er erhielt aus dem Hydrochlorid des Terebenthens in dieser Weise aktives Terecamphen, wogegen mit Kalium- und Natriumacetat bei 170° inaktives Camphen resultierte. Diese drei Modifikationen des Camphens sind im Gegensatz zu den übrigen Terpenen fest.

Zu einem physikalisch sehr ähnlichen Kohlenwasserstoff, welcher Bornecamphen genannt wurde, gelangte Riban ferner, als er das dem Borneol, $C_{10}H_{17}.OH$, entsprechende Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, mit alkoholischem Kali oder Magnesia und Wasser (Kachler[2]) erhitzte.

Die Camphene wurden später von Wallach[3]) und Brühl[4]) näher untersucht. Ersterer erhielt das Bornecamphen durch Wasserentziehung aus dem Borneol, sowie durch trockenes Erhitzen von Bornylaminchlorhydrat. Nach Brühl zeigen einerseits die aus den Pinenen erhaltenen Camphene, und anderseits das Bornecamphen kleinere Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften. Nunmehr wird die von Wallach zuerst ausgesprochene Ansicht, daß alle Camphene strukturidentisch sind, allgemein angenommen.

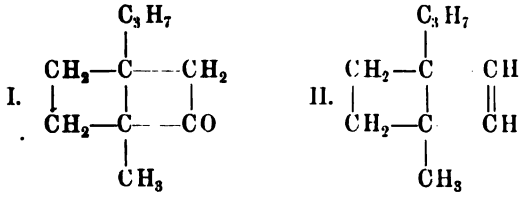
Das Camphen enthält, seinem refraktometrischen Verhalten nach, eine Doppelbindung (Brühl). Dem entspricht die schon lange bekannte Tatsache, daß der Kohlenwasserstoff 1 Mol. Chlorwasserstoff addiert, wobei das Camphenhydrochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, entsteht. Eine alkoholische oder ätherische Lösung von Camphen entfärbt zwei Atome Brom; ebenso gleich findet Bromwasserstoffabspaltung statt. Wird das Produkt mit Wasserdampf destilliert, so resultiert ein Substitutionsprodukt, das Monobromcamphen (Wallach[5]). Aus den Rückständen der Destillation gelang es Reychler[6]), das Camphendibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$, in fester, gut charakterisierter Form zu isolieren[7]). Dasselbe entsteht auch, wenn Camphen bei $-10°$ in Ligroinlösung bromiert wurde.

Nach diesen Untersuchungen wäre das Camphen, seiner Zusammensetzung nach, ein bicyklisches Terpen mit einer Äthylenbindung. In folge seiner leicht erfolgenden Entstehung aus Borneol wurde die Konstitution desselben mit der des Camphers nahe verknüpft, gemäß dem Schema:



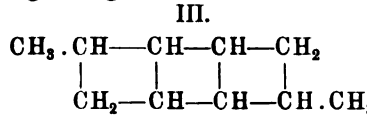
[1]) Ann. Chim. Phys. [5] 6, 353 (1875); vgl. Bouchardat und Lafont, Bull. soc. chim. [2] 47, 488 (1887). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 197, 86 (1879); vgl. Kachler und Spitzer, ibid. 200, 340 (1880). — [3]) Ibid. 230, 1 (1885); 239, 6 (1887); 245, 209 (1888); 252, 140 (1889); 269, 349 (1892); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 1553 (1891). — [4]) Ibid. 25, 145, 160 (1892). — [5]) Ann. Chem. Pharm. 230, 237 (1885). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 900 (1896). — [7]) Vgl. Semmler, ibid. 33, 3426 (1900).

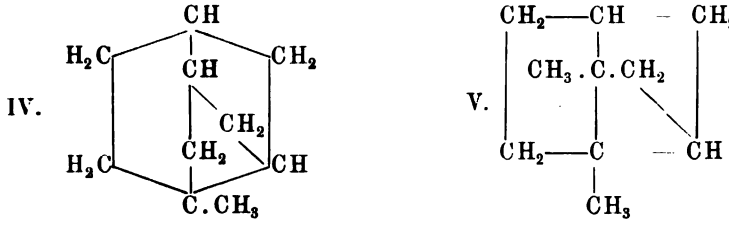
Je nachdem die Ansichten über die innere Zusammensetzung des Camphers wechselten, wurde eine entsprechende Abänderung auch in der Camphenformel vorgenommen. So war z. B. folgender aus der älteren Campherformel von Bredt (I.) hergeleitete Ausdruck (II.) für Camphen längere Zeit allgemein in Gebrauch:



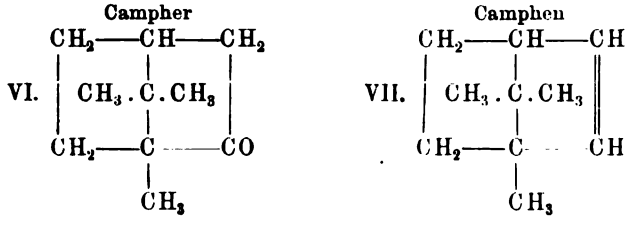
Doch sind auch andersartig konstituierte Formeln diskutiert worden. Beispielsweise wurde Formel III. von Collie[1]), IV. von Marsh[2]) und V. von Dodge[3]) vorgeschlagen:

III.





Aus seiner neueren Campherformel (VI.), die aus später zu erörternden Gründen die einzige ist, welche das gesamte Verhalten des Camphers zu erklären vermag, leitete Bredt[4]) den Ausdruck VII. für Camphen her:



b) Neuere Untersuchungen.

Die vorstehende Campherformel ist in der letzten Zeit in Zweifel gezogen worden, nicht etwa Einwände halber gegen die zugehörige

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1112 (1892). — [2]) Chem. Centralbl. 1899, I, S. 791. — [3]) Ibid. 1902, II, S. 591. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 3047 (1893).

der Anwendung von Natriumbenzoat wurde
Camphen gebildet. Zum selben Result
Anwendung von alkoholischem Kali bei
Hydrochlorid des Terebenthens in dieser
wogegen mit Kalium- und Natriumacet
resultierte. Diese drei Modifikationen
zu den übrigen Terpenen fest.

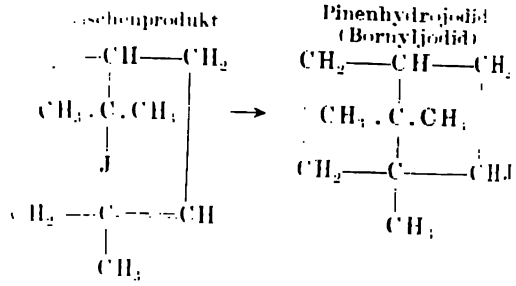
Zu einem physikalisch sehr ä
Bornecamphen genannt wurde.
dem Borneol, $C_{10}H_{17}.OH$, entsp
alkoholischem Kali oder Magne

Die Camphene wurden sp
untersucht. Ersterer erhielt
aus dem Borneol, sowie dur
hydrat. Nach Brühl zeig
Camphene, und anderseits
in den physikalischen E
zuerst ausgesprochene
sind, allgemein angen

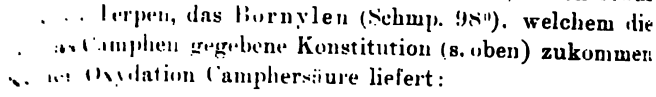
Das Camphen
eine Doppelbindung
Tatsache, daß d
wobei das Cam
oder ätherisch
gleich findet
Wasserdam
Monobrom
gelang es
gut char
Campl

nommen ist, in
in Campher
den. Ver
der zu

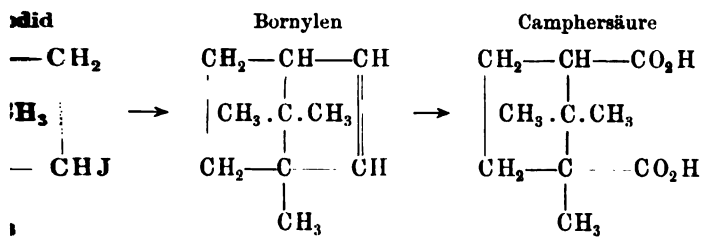
isolierten
g aus anderen
auch durch die
Brickner bestätig
für die Terpen- und
die Halogenwasserstoff-
wahren Haloidäther des
B. die Addition des Jodwasserstoffs
stattfinden:



jodid erhielten sie auch durch Einwirkung von
stoff auf ein Gemenge von gewöhnlichem Borneol
s ließ sich in geeigneter Weise in Borneol über-
cholisches Kali erwiesen sich die somit erhaltenen
s Pinens viel resistenter als das Isobornylchlorid
ochlorid), welches leicht unter Camphenbildung rea-
drojodid (Bornyljodid) lieferte hierbei, neben etwas
Terpen, das Bornylen (Schmp. 98°), welchem die
as Camphen gegebene Konstitution (s. oben) zukommen
bei Oxydation Campersäure liefert:



ch. chem. Ges. 32, 2502 (1899); 33, 2121 (1900). —
Ber. 29, 697 (1896).



Camphen ist dagegen nicht in Camphersäure überführbar [1]). Demselben muß daher nach Wagner eine andere Konkommen (vgl. weiter unten S. 158).

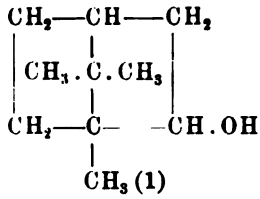
tsteht nun die Frage, welche Konstitution dem Isoborneol welches neben dem isomeren Borneol bei der Reduktion des mit Natrium entsteht [2]) und längere Zeit als mit diesem reomer aufgefaßt wurde. Daß Isoborneol dem Camphen andt ist, ging aus einer wichtigen Arbeit von Bertram und n [3]) hervor, welche zeigten, daß der Essigsäureester des Isoei der Einwirkung von Essigsäure und Schwefelsäure auf n quantitativer Ausbeute entsteht.

Frage über die Konstitution des Isoborneols ist besonders von [4]) näher erörtert worden. Er hatte früher [5]) gefunden, daß unter geeigneten Bedingungen, bei mäßig erhöhter Temperatiären Alkoholen ihr Hydroxyl entzieht und durch Wasserst, wogegen das Agens mit primären und sekundären Alkoholen reagiert. Bei der Prüfung der beiden Borneole erhielt aus dem Isoborneol hauptsächlich ein Hydrocamphen, $C_{10}H_{18}$, elzp. 85°, wogegen das Borneol nicht in Reaktion gebracht nnte. Von dem Haloidäther des Borneols (Pinenhydrochlorid, gelangte er dagegen bei der Reduktion durch Alkohol und n einem isomeren Hydrocamphen (Camphan, vgl. S. 206) vom 155°. Aus diesen Ergebnissen zog Semmler den Schluß, s Isoborneol ein tertiärer Alkohol ist, und zweitens, daß den neolen ein ungleiches Kohlenstoffskelett zu Grunde liegt. eine e indes weitere Bestätigung bedarf.

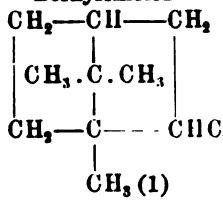
Grund weiterer Arbeiten gelangte Semmler ferner [6]) zu Anschauung über die Konstitution des Camphens und Iso- Bei der Wasser- bzw. Halogenwasserstoffabspaltung aus dem w. dem Pinenhydrochlorid (Bornylchlorid), welche er im Sinne schen Anschauung formulierte:

. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3420 (1900). — [2]) Montgolfier, l. **83**, 341 (1876); Haller, ibid. **109**, 187 (1889). — [3]) Journ. l. [2] **49**, 1 (1894). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 774) Ibid. **27**, 2520 (1894). — [6]) Ibid. **35**, 1016 (1902), vgl. außerdem 28 (1900).

Borneol

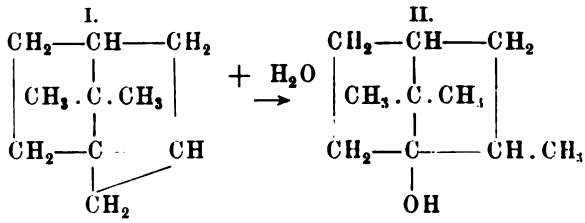


Bornylchlorid



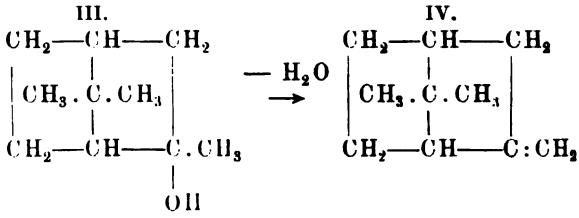
würde sich die Methylgruppe (1.) unter Bildung eines interme Produktes (I.) mit einem Trimethylenring beteiligen. Durch W anlagerung könnte daraus das Isoborneol (II. bzw. III.), und au Isoborneol (III.) durch erneute Wasserabspaltung das Camphen entstehen:

I. + H_2O → II.



oder

III. — H_2O → IV.



Wagner ist auf Grund seiner eingehenden Untersuchunge die Oxydationsprodukte des Camphens bei einem anderen Au für die Konstitution des Camphens stehen geblieben.

In einer älteren Arbeit[1]) zeigte er, daß bei vorsichtiger B lung des Camphens mit verdünnter Kaliumpermanganatlösu Camphenglykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, entsteht, ein neuer Beweis, d Kohlenwasserstoff eine Äthylenbindung enthält.

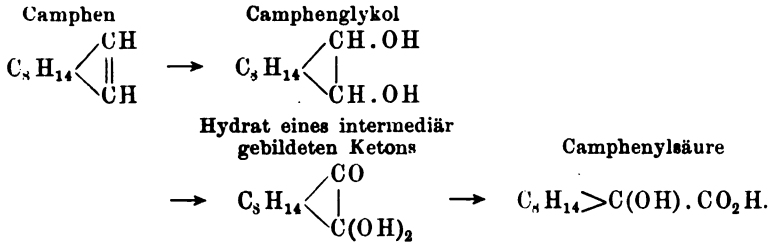
In einer späteren Untersuchung[2]) wandte Wagner sein merksamkeit den bei der alkalischen Permanganatoxydation entste Säuren zu. Aus dem Rohprodukte wurden zwei Säuren isolier eine war zweibasisch und hatte die Zusammensetzung der Camphe $C_{10}H_{16}O_4$, war aber mit dieser isomer (Schmelzp. 135,5 bis 136°) und Camphencamphersäure (siehe unten) genannt. Die zweit die Formel $C_{10}H_{16}O_3$ (Schmelzp. 171,5 bis 172,5°), war gegen Hy

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 2311 (1890). — [2]) Journ. rus chem. Ges. 28, 64 (1896); 29, 124 (1897); vgl. auch Wagner, M und Zienkowski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 1032 (1904).

amin indifferent, reagierte aber wie eine Oxysäure, und wurde als Camphenylsäure bezeichnet.

Die Bildung des Camphenglykols und der Camphenylsäure erklärte Wagner zunächst unter Annahme folgender Umwandlung:

Camphen → Camphenglykol → Hydrat eines intermediär gebildeten Ketons → Camphenylsäure



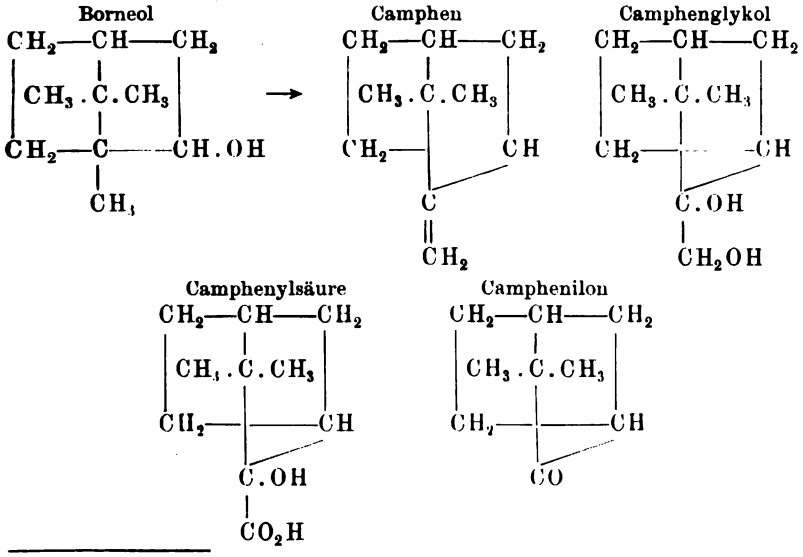
Diese Formel der Camphenylsäure stand mit den Ergebnissen ihrer Oxydation durch feuchtes Bleioxyd im Einklang. Es entstand dabei nach folgender Gleichung

$$C_8H_{14}{>}C(OH).CO_2H + O = C_8H_{14}{>}CO + H_2O + CO_2,$$

ein Keton, das Camphenilon, $C_9H_{14}O$, also ein Ringhomologes des Camphers.

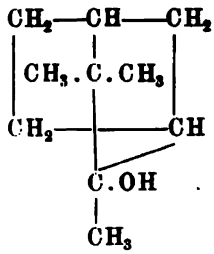
In einer weiteren Abhandlung[1]) kam Wagner, und zwar früher als es Semmler tat, zu der Ansicht, daß dem Camphen ein anderes Kohlenstoffskelett zukäme. Er legte dem Campher die Bredtsche Formel bei und erklärte die Bildung des Camphens vermittelst einer innerhalb des Ringes erfolgenden Umlagerung, welche der Umwandlung des Pinakolins in Tetramethyläthylen entspricht. Dies, sowie die Bildung der durch Oxydation entstehenden Körper erklärte er in folgender Weise:

Borneol → Camphen → Camphenglykol → Camphenylsäure → Camphenilon

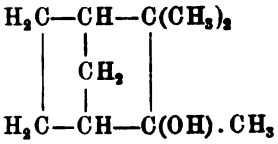


[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 680 (1899).

Dem Isoborneol käme nach dieser Auffassung die Formel:

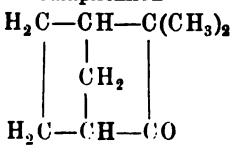


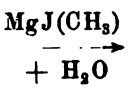
oder anders geschrieben



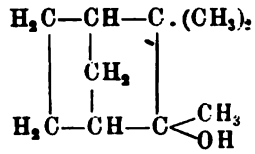
zu. Dem entsprechend versuchten es Tschugaeff, sowie Wag Moycho und Zienkowski[1]), von Camphenilon ausgehend m Magnesiummethyljodid synthetisch darzustellen:

Camphenilon





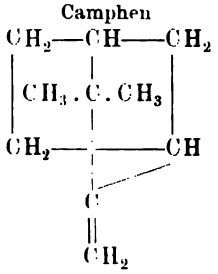
Isoborneol



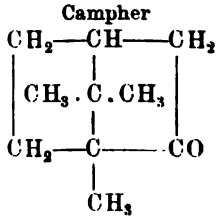
aber vergebens. Statt Isoborneol entstand ein isomerer, bei schmelzender Alkohol.

Neben diesen in normaler Weise entstehenden Oxydationsprodu läßt sich eine andere Reihe wahrnehmen, worin eine Umlagerung Campherskelettes stattfindet, die der Rückverwandlung des Cam aus Camphen entspricht (Wagner):

Camphen

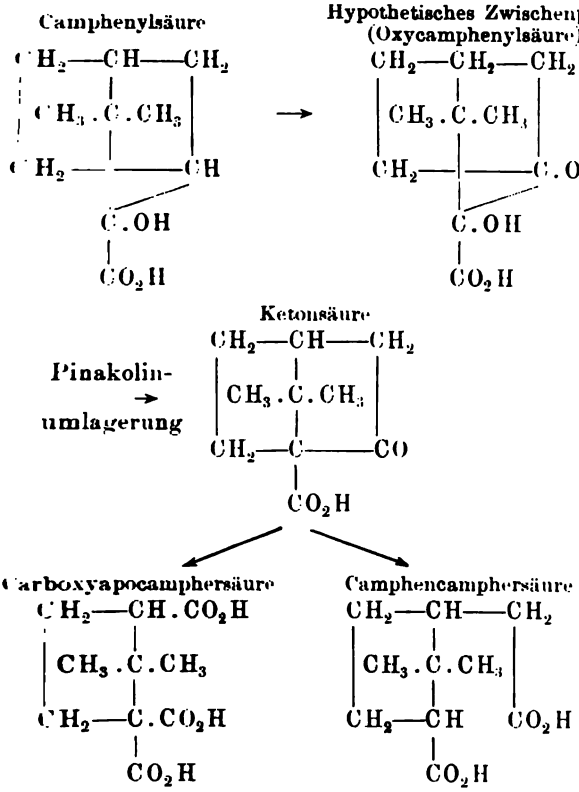


Campher

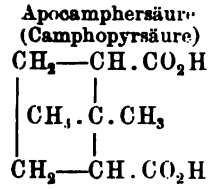


Die Produkte dieser unter Umlagerung erfolgenden Oxydation Carboxyapocamphersäure (siehe unten) und Camphencampher (vgl. oben):

[1]) loc. cit.

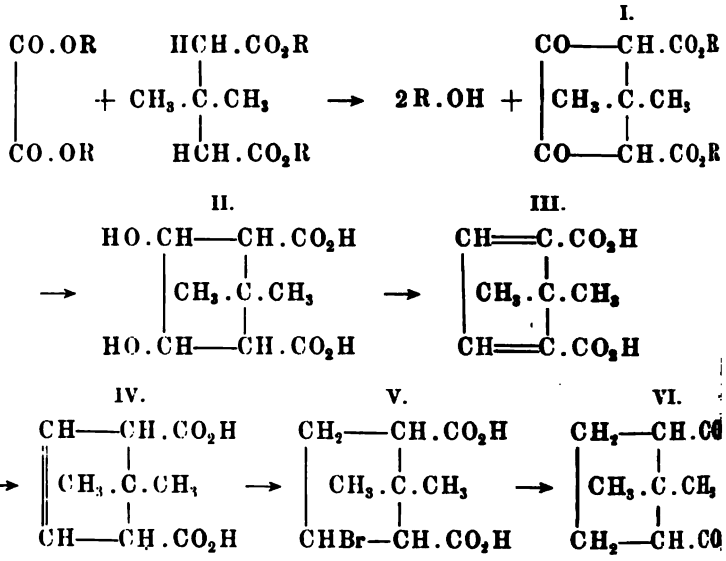


Die Carboxyapocamphersäure hatten Marsh und Gardner[1]) schon 1 durch Einwirkung mäßig verdünnter Salpetersäure auf Camphen ...lten und „Camphoic Acid" genannt. Beim Erhitzen zeigt sie die ...schaften einer Malonsäure. Sie geht unter Abspaltung von Kohlen...yd und Wasser in das Anhydrid der cis-Camphopyrsäure und ...ben in die trans-Camphopyrsäure über, die von Bredt[2]) Apo...phersäure genannt und welcher die im folgenden Formelbilde ...dergegebene Konstitution eines niederen Homologen der Campher...re beigelegt wurde:



[1]) Journ. chem. Soc. **59**, 64 (1891); **69**, 74 (1896). — [2]) Chem.-Ztg. 20, ...

Dieselbe Säure hatte Wallach[1]) durch Oxydation des Fenchens (S. 1 erhalten. Komppa[2]) stellte die Säure synthetisch durch folg Reaktionen dar. Durch Einwirkung von Oxalester auf $\beta\beta$-Dim glutarsäureester entsteht ein Diketoester (I). Die durch Reduk erhaltene Dioxysäure (II.) geht beim Kochen mit Jodwasserstoffs in eine zweifach ungesättigte Säure (III.) über, welche mit Natri amalgam eine einfach ungesättigte Säure (IV.) liefert. Das dar entstehende Hydrobromid (V.) läßt sich mit Natrium und Amylalk in eine gesättigte Säure überführen, welche sich mit der Apocamph säure (VI.) als identisch erwies:

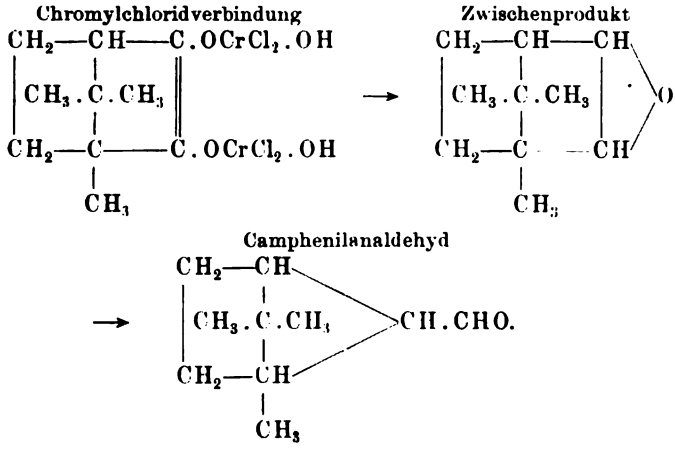


Zu den Oxydationsprodukten des Camphens gehören auch die v Bredt und Jagelki[3]) erhaltenen Verbindungen der Camphenila gruppe.

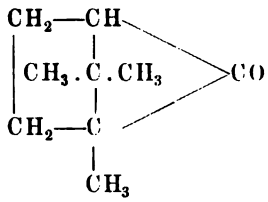
Durch Einwirkung von Chromylchlorid auf Camphen hatte Etar einen Aldehyd, welchem er die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$ beilegte daraus eine Säure von der angeblichen Formel $C_{10}H_{14}O_2$ erh Bredt und Jagelki wiesen dagegen diesen Körpern die Zusam setzung $C_{10}H_{16}O$ und $C_{10}H_{16}O_2$ zu und nannten sie Camphenil aldehyd und Camphenilansäure. Ersterer fand sich auch u den neutralen Produkten der Kaliumpermanganatoxydation des C phens (S. 153), welche Wagner ausgeführt hatte. Unter Anwen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 300, 317 (1898); 315, 291 (1901). — [2]) Ber deutsch. chem. Ges. 34, 2472 (1901). — [3]) Ann. Chem. Pharm. 310, (1900). — [4]) Compt. rend. 116, 434 (1893).

Einer Camphenformel (S. 149) formulierte Bredt die Bildung des Camphenilanaldehyds in folgender Weise:



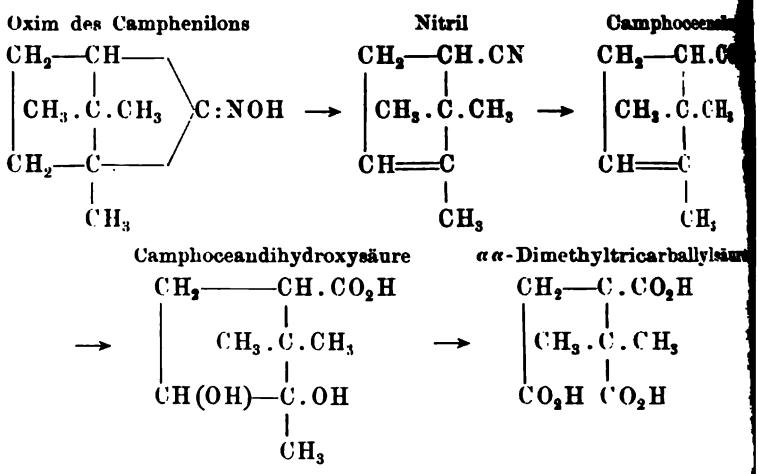
Der Camphenilanaldehyd geht leicht in die entsprechende Säure, die Camphenilansäure, über, welche durch Bromieren ihres Chlorides die Bromcamphenilansäure ergibt. Diese liefert beim Kochen mit Soda die Oxycamphenilansäure, die mit der Camphenylsäure von Wagner und Majewski[1]) identisch ist. Dem entsprechend liefert sie bei der Oxydation das Camphenilon, dessen Konstitution Jagelki[2]) in folgender Weise formulierte:



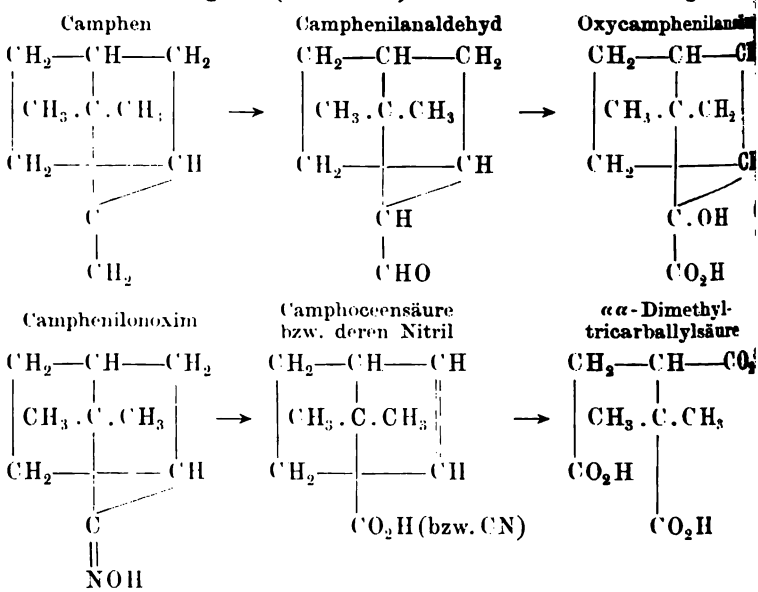
Das Camphenilon verhält sich in der Tat dem Campher, dessen Ringhomologes es darstellt, ganz ähnlich, und zwar nicht nur chemisch, sondern auch physiologisch (Geppert[2]). Durch Einwirkung von Acetylchlorid geht sein Oxim in das Nitril einer ungesättigten Säure, der Camphoceensäure, über, ähnlich wie Campheroxim Campholensäure gibt (S. 212). Jene liefert mit Kaliumpermanganat die Camphoceandihydroxysäure, welche weiter mit Salpetersäure zu $\alpha\alpha$-Dimethyltricarballylsäure oxydiert wird. Nach Jagelki[3]) werden diese Umsetzungen im Sinne der Bredtschen Auffassung in folgender Art erklärt

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29, 124 (1897); vgl. auch ibid. 28, 73 (1896). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1499 (1899). — [3]) loc. cit. S. 1511.



Gegen diese Formulierung spricht vor allem der Umstand, daß d Bornylen (s. unten) die von Bredt dem Camphen gegebene Konstitu besitzt. Dazu kommt ferner, daß, wenn der Camphoceensäure die o Konstitution zukäme, sie mit der α-Campholytsäure (vgl. S. 198) identi sein müßte, während ihr nach Jagelki andere Eigenschaften zukomm Daß sie in der Tat die α-Campholytsäure nicht darstellt, haben Blai und Blanc[1]) bewiesen. Diese Forscher und auch Bouveault[2]) schlie sich den von Wagner (siehe oben) entwickelten Anschauungen



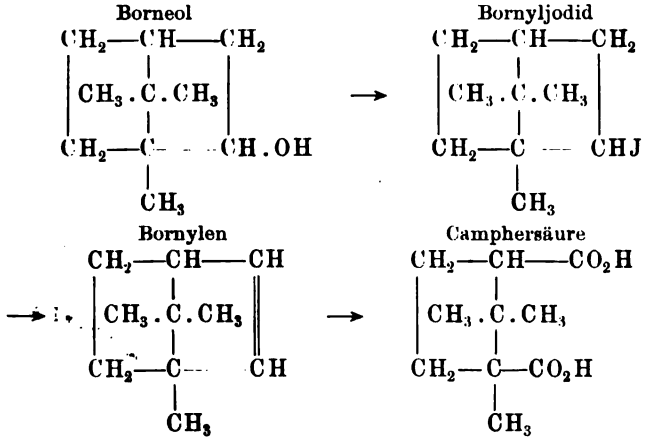
[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 164 (1900). — [2]) Ibid. [3] 23, 535 (1900).

über die Konstitution des Camphens und Camphenilons an. Die Körper der Camphenilangruppe können von dem Wagnerschen Standpunkte aus in vorstehender Weise erklärt werden.

Hieraus ist ersichtlich, daß die Wagnersche Camphenformel zur Zeit die wahrscheinlichste ist. Ob sie auch endgültig richtig ist, bleibt dagegen noch abzuwarten.

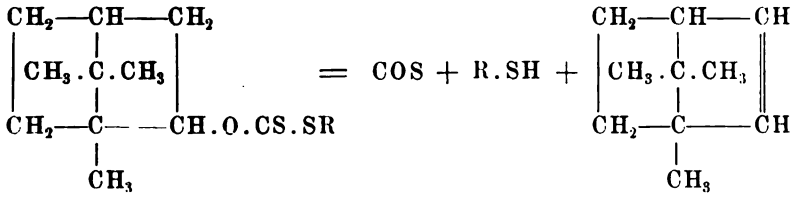
2. Bornylen.

Wie oben (S. 151) hervorgehoben, erhielten Wagner und Brickner[1]) durch längere Einwirkung von alkoholischem Kali auf Bornyljodid einen mit dem Camphen isomeren Kohlenwasserstoff, das Bornylen, welches bei der Oxydation Camphersäure liefert. Seine Bildung und Konstitution muß daher in folgender Weise veranschaulicht werden:



Die gebildete, aus rechtsdrehendem Bornyljodid erhaltene Camphersäure ist rechtsdrehend (Aschan[2]), und daher bleibt auch bei dem Übergang des Borneols in Bornylen die Asymmetrie des Systems erhalten.

Zu demselben Schluß in bezug auf die Konstitution des Bornylens führt die von Tschugaeff[3]) beobachtete Bildung des Bornylens bei der Zersetzung des Bornylxanthogenats in der Hitze:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2121 (1900). — [2]) Privatmitteilung. — [3]) Chem.-Ztg. **24**, 519 (1900); Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 439, 534 (1903).

Bornylen zeigt in reinem Zustande einen weit höheren Sc
punkt (103 bis 104°) als das Camphen (vgl. den spezifischen T
Werkes).

Anhang: Cyklen, $C_{10}H_{16}$.

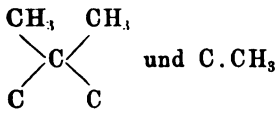
Im Jahre 1897 erhielten Wagner und Godlewski[1]) bei d
wirkung von Zinkstaub auf das feste Pinenbromid einen Kohlen
stoff, $C_{10}H_{16}$, welchem Wagner den Namen Cyklen beilegte. D
Körper ist dem durch Einwirkung von Zinkchlorid auf Isobor
haltenen Camphen in kleiner Menge beigemengt (auf 2700 g C
10 g Cyklen). Er siedet nach Wagner, Moycho und Zienko
bei 153°, schmilzt bei 67,5° und ist gesättigter Natur.

3. Fenchen.

Wallach und Hartmann[2]) isolierten aus dem zwischen 1
200° siedenden Anteile des Fenchenöls eine mit dem Campher i
ölige Verbindung, das Fenchon, welches als Keton charakt
wurde. Sein Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, ließ sich durch verdünnte Sc
säure in ein Nitril, $C_9H_{15}.CN$, überführen, welches durch Koch
alkoholischem Kali zunächst ein Säureamid, $C_9H_{15}.CO.NH_2$, un
eine Säure, die Fencholensäure, $C_9H_{15}.CO.OH$, lieferte[4]).
durch diese Umsetzungen trat eine so auffallende Ähnlichkeit m
Campher hervor, daß Wallach bereits in dieser ersten Abhandlu
Vermutung aussprach, das Fenchon sei eine Verbindung, welc
vom Campher nur durch die relative Stellung des Ketonsauersto
unterscheidet.

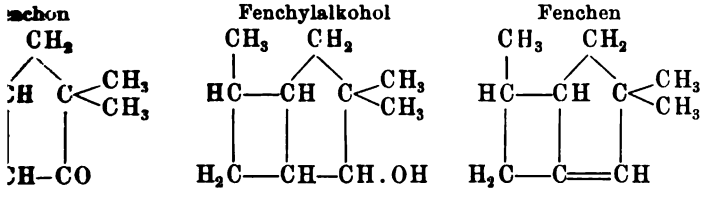
Durch Oxydation der bei 190 bis 195° siedenden Frakti
Fenchelöls mit Salpetersäure wurden die Verunreinigungen des Fe
entfernt[5]). Die feste, reine Verbindung zeigte eine ähnliche
logische Wirkung wie Campher und drehte das polarisierte Lic
rechts (D-Fenchon). Chemisch wurde seine Ähnlichkeit mit
Verbindung durch folgende Reaktion erhärtet. Durch Einw
von Ammoniumformiat entstand das Fenchylamin, $C_{10}H_{17}$
Natrium und Alkohol reduzierten das Fenchon zu dem linksdre
D-l-Fenchylalkohol, $C_{10}H_{17}.OH$, welcher dem Borneol ent
Das daraus erhaltene Fenchylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, gab beim
mit Anilin ein öliges Terpen, das dem Camphen entsprechende Fe
$C_{10}H_{16}$, welches eine Äthylenbindung enthält. Die oxydative S
des Fenchons mit Kaliumpermanganat in Dimethylmalonsäure,
säure und Oxalsäure zeigte, daß es die Gruppierungen

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29, 121 (1897); Godlewsk
Warschau 1903. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 1035 (1904). —
Chem. Pharm. 259, 324 (1890). — [4]) Vgl. Cockburn, Journ. chem.
501 (1899). — [5]) Wallach, ibid. 263, 129 (1891).



und $C.CH_3$

Wallach[1]) ferner zeigte, verhält sich auch das oben genannte
öl und die Fencholensäure den entsprechenden Campher-
ren durchaus ähnlich. In beiden Reihen läßt sich eine Äthylen-
wohl optisch wie chemisch nachweisen. Die genannten Ver-
der Fencholensäure enthalten daher noch eine monocyklische
g der Kohlenstoffatome.
ner weiteren Arbeit[2]) wies Wallach nach, daß das Thujaöl,
jon, ein damit isomeres Keton enthält, welches sich als optischer
des Fenchons aus dem Fenchelöl herausstellte. Wie letzteres
linksdrehende Fenchon ein Lichtbrechungsvermögen, welches
ittigte Natur erkennen ließ. In allen, sowohl chemischen wie
chen Eigenschaften, mit Ausnahme des entgegengesetzten
vermögens, zeigte sich das links-Fenchon als mit dem rechts-
identisch. Durch Zusammenmischen gleicher Mengen der
ten ließen sich inaktive Gemische bzw. racemische Ver-
n der Fenchone und ihrer Derivate darstellen.
für die Konstitution des Fenchons und seiner Derivate wichtige
ung machte Wallach[3]), als er 1893 nachwies, daß Fenchon
ieher Leichtigkeit Metacymol liefert, wie Campher Paracymol.
wurde gezeigt, daß sich Fenchon und Campher bei dieser
wie Meta- und Paraverbindungen zueinander verhalten.
Grund der angegebenen und einiger anderer Verwandlungen
hons stellte Wallach[4]) für dasselbe, sowie für den Fenchyl-
und das Fenchen folgende vorläufige Formeln auf:



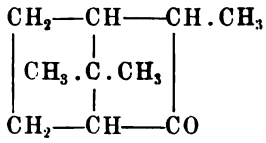
eß erhielt er später[5]) bei der Oxydation des Fenchens Resultate,
ur Aufstellung anderer Formeln führten. Dabei entstand als
rodukt eine einbasische Oxysäure, die Oxyfenchensäure,
H).CO_2H, welche weiter oxydiert ein Keton, das Fencho-
ron, $C_9H_{14}O$, lieferte, dessen ganzes Verhalten zeigte, daß
ier mit einem niederen Homologen des Camphers zu tun hatte.

---

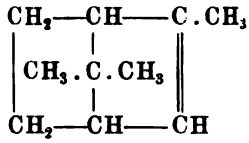
nn. Chem. Pharm. **269**, 326, 358, 369 (1892). — [2]) Ibid. **272**, 99
- [3]) Ibid. **275**, 157 (1893). — [4]) Ibid. **284**, 324, 342 (1895). — [5]) Ibid.
(1898).

Es siedet bei 202° und schmilzt bei 109 bis 110°, im übrigen is seinen Eigenschaften vom Campher gar nicht zu unterscheiden der Oxydation liefert es eine zweibasische Säure, $C_9H_{14}O_4$, in w Wallach die bei der Oxydation des Camphens herauskommend der Camphersäure homologe Camphopyrsäure oder Apocampho (S. 155 u. 156) vermutete, welche Ansicht von ihm später [1]) fest beg wurde. Unter Berücksichtigung dieser Umstände und Zugrundel der Campherformel von Bredt stellte er nunmehr für Fencho Fenchen folgende Formeln auf:

Fenchon

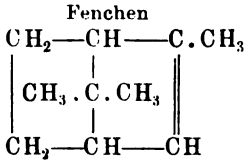


Fenchen

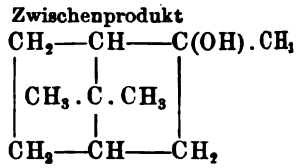


Die Bildung der Oxyfenchensäure wäre unter gleichzeitiger Spre der Doppelbindung und Wasseraufnahme in folgender Art erkl

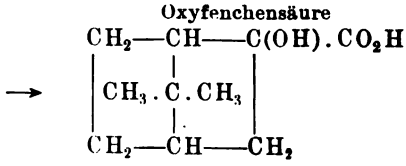
Fenchen



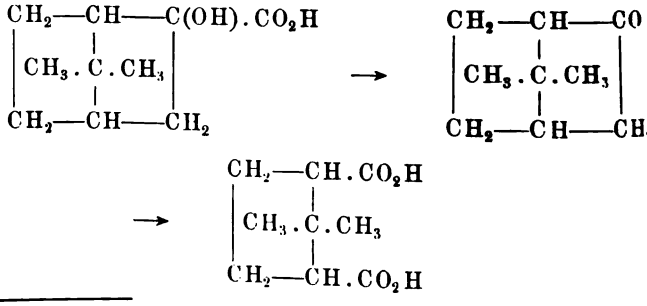
Zwischenprodukt



Oxyfenchensäure



Schließlich würde die Bildung des Fenchocamphorons aus de fenchensäure, sowie die der Apocamphersäure folgendermaßen statt



[1]) Ann. Chem. Pharm. 315, 291 (1901).

Kurz darauf fand Wallach[1]), daß aus dem linksdrehenden ylalkohol, $C_{10}H_{17}.OH$, welcher aus D-Fenchon entsteht und nchylalkohol genannt wurde, durch Einwirkung von Phosphorchlorid, je nach den Bedingungen, verschieden drehende Fenchylde, $C_{10}H_{17}Cl$, entstehen. Als direktes Umsetzungsprodukt entbei niederer Temperatur aus dem D-l-Fenchylalkohol immer nchylchlorid. Die Intensität der Drehung wurde unter Anng verschiedener Temperaturen[2]) oder verschiedener Nachbehandder Mischung von Phosphoroxychlorid und Fenchylchlorid herabndert. Namentlich wurde durch wiederholte Destillation die Linksng nicht nur herabgedrückt, sondern auch zum Verschwinden acht. Zuweilen trat sogar Rechtsdrehung auf, besonders wenn das phorpentachlorid in der Wärme einwirkte, wobei D-d-Fenchylrid entstand.

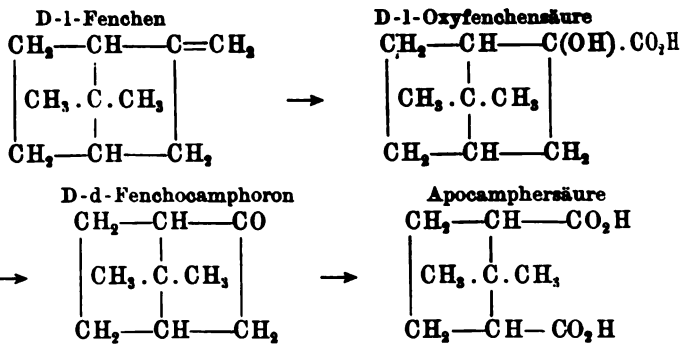
Den verschieden drehenden Fenchylchloriden entsprechen verdene Fenchene. Durch Abspaltung von Chlorwasserstoff vermittelst n oder Chinolin erhält man aus D-l-Fenchylalkohol linksdrehendes -Fenchen, aus D-d-Fenchylalkohol rechtsdrehendes D-d-Fenchen. en Kohlenwasserstoffen ist, wie Wallach später fand[3]), zuweilen h ein drittes Isomeres beigemengt. D-l- und D-d-Fenchen werden h Kaliumpermanganat schwieriger angegriffen, wie das dritte. Jene rn bei der Oxydation zwei verschiedene Oxyfenchensäuren (siehe n). und zwar D-l-Fenchen die bei 152 bis 153° schmelzende l-Oxyfenchensäure, D-d-Fenchen die bei 138 bis 139° schmelzende d-Oxyfenchensäure. Daraus geht schon hervor, daß die beiden hlenwasserstoffe nicht optische Antipoden darstellen. Auch Kondaw[4]) hat sich in der letzten Zeit der Untersuchung der Fenchene zuwandt und ist zu ähnlichen Resultaten wie Wallach gelangt.

Bei weiterer Oxydation der beiden Oxyfenchensäuren erhält man e entsprechenden Fenchocamphorone, $C_9H_{14}O$ (siehe oben), und zwar n D-l-Oxyfenchensäure das D-d-Fenchocamphoron (Schmelzp. 0°), aus D-d-Oxyfenchensäure das D-l-Fenchocamphoron chmelzp. 62 bis 63°). Daß diese Verbindungen nicht stereomer, ndern strukturisomer sind, beweist der Umstand, daß D-d-Fenchoamphoron durch Salpetersäure in die schon erwähnte Camphopyrsäure er Apocamphersäure übergeht, während D-l-Fenchocamphoron eine ure von der Formel $C_9H_{14}O_6$ oder $C_6H_{10}O_4$ liefert.

Die Bildung der Apocamphersäure, deren Konstitution als niederes nologes der Campher säure feststeht, führte Wallach zur Aufstellung lgender Formel für das D-l-Fenchen:

---

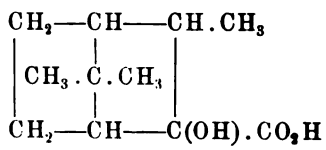
[1]) Ann. Chem. Pharm. **302**, 371 (1898). — [2]) Wallach, ibid. 315, 273 (901). — [3]) loc. cit. S. 280 u. 284. — [4]) Chem.-Ztg. 25, 131 (1901); Journ. akt. Chem. [2] 65, 201 (1902); vgl. auch Wallach, ibid. 65, 586 (902).



Welche Konstitution dem D-d-Fenchen und dem dritten Fen zukommt, bleibt bis auf weiteres unentschieden.

Daß in dem rohen Fenchen auch ein dem Camphen entsprech Umlagerungsprodukt vorhanden ist, scheint daraus hervorzugehen, es Bertram und Helle[1]) gelungen ist, durch Einwirkung von essig und Schwefelsäure auf dasselbe das Acetat eines mit D-l-Fenchylalkohol isomeren Alkohols, des Isofenchylalkohols, zustellen. Die sekundäre Natur desselben, welche sich durch die dung eines mit Fenchon isomeren Ketons kundgibt, deutet in Anbet der Konstitution des Fenchons darauf hin, daß es sich zum Fen alkohol ähnlich verhält, wie Isoborneol zum Borneol[2]). Die Bil des Isofenchylalkohols durch Einwirkung von Säuren auf französi Terpentinöl (Bouchardat und Lafont[3]), scheint darauf hinzude daß darin entweder Fenchene vorkommen, oder solche durch spaltung des Pinenringes in Form von Derivaten entstehen[4]).

Eine interessante Umwandlung des Fenchonkernes mag hier Erwähnung finden. Durch Einwirkung von Natrium und Kohlend auf Fenchon erhielt Wallach[5]) die α-Fenchocarbonsäure:

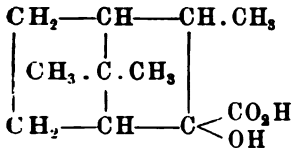


deren Bleisalz bei der trockenen Destillation einen Körper, das C fenchonon, liefert, welcher ein α-Diketon ist. Wallach interp diese Verwandlung in folgender Weise:

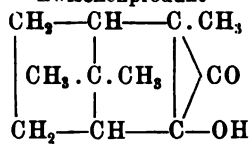
---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 61, 293 (1900). — [2]) Vgl. Kondako Lutschinin, ibid. 62, 1 (1900); Kondakow, ibid. 65, 201 Wallach, ibid. 65, 586 (1902). — [3]) Compt. rend. 113, 553 (1891 1418 (1895); 125, 112 (1897); 126, 755 (1898). — [4]) Kondakow, prakt. Chem. [2] 65, 201 (1902). — [5]) Ann. Chem. Pharm. 300, (1898); 315, 275, 302 (1901).

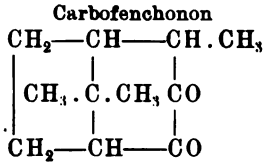
Fenchocarbonsäure



Zwischenprodukt

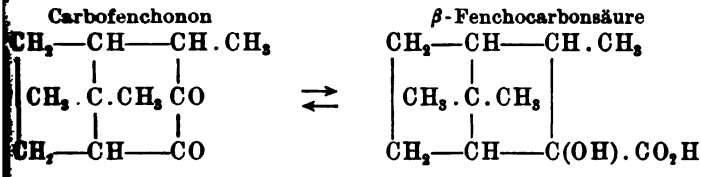


Carbofenchonon



würde also ein Fünfring des dicyklischen Systems in einen Sechsring verwandelt werden. Durch Einwirkung von Alkali wird das Carbofenchonon, ähnlich wie Benzil in Benzilsäure, in die der α-Fenchocarbonsäure stereoisomere β-Fenchocarbonsäure umgelagert. Das Salz der letzteren Säure liefert beim Erhitzen wieder Carbofenchonon:

Carbofenchonon $\rightleftarrows$ β-Fenchocarbonsäure



Es ließe sich also der gebildete Sechsring wieder in den ursprünglichen Fünfring zurückverwandeln.

4. Pinen.

a) Einleitung.

Dieses Terpen, welches den Hauptbestandteil des aus den verschiedenen *Pinus*-Arten gewonnenen Terpentinöles ausmacht und überdem in einer großen Anzahl anderer ätherischer Öle vorkommt, wurde schon frühzeitig durch seine Chlorwasserstoffadditionsprodukte, $C_{10}H_{18}Cl_2$ und $C_{10}H_{17}Cl$, charakterisiert und nachgewiesen (vgl. S. 13). Da sind letztere keine Pinenderivate mehr, sondern leiten sich von terpenartigen Kernen ab, das erstere vom Dipenten (S. 114), letzteres vom Borneol (S. 149), dessen Haloidäther es darstellt.

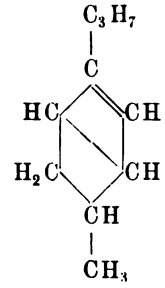
Das Pinen kommt in zwei optisch aktiven Modifikationen, dem linksdrehenden Terebenthen und dem rechtsdrehenden Australen vor. Diese Kohlenwasserstoffe werden als Antipoden aufgefaßt, was noch einer Bestätigung bedarf; allenfalls weist das Molekül des Pinens Asymmetrie auf. Außerdem ist ein inaktives Pinen bekannt (siehe unten).

Der Kohlenwasserstoff ist besonders geneigt, sich in isomere Terpene umzulagern. Außer durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren (siehe oben), bewirken verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure seine Umwandlung in Dipenten bzw. das damit verwandte Terpinhydrat. Ebenso führt trockenes Erhitzen auf 250 bis 270° zu Dipenten. Die durch alkoholische Schwefelsäure bewirkte Überführung des Pinens in Terpinolen und Terpinen beruht dagegen auf einer sekundären Umlagerung des zuerst gebildeten Dipentens (Wallach[1]). Auch von oxydierenden Agentien wird das Pinen leicht angegriffen; Salpetersäure erzeugt daraus, außer Fettsäuren und aromatischen Säuren, Terebinsäure und Terpenylsäure[2]). Jod führt es bei höherer Temperatur in m- und p-Xylol, wenig p-Cymol, Mesitylen, Durol und andere Kohlenwasserstoffe über[3]).

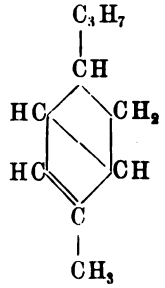
b) Wallachs Pinenformel.

Die Umwandelbarkeit des Pinens einerseits in Dipenten und Terpin, andererseits in Camphen (S. 146), welches seinerseits aus Borneol leicht entsteht und wieder in Campher überführbar ist, hatte zu der Überzeugung geführt [Oppenheim[4]), Kekulé[5])], daß Pinen ein Dihydrocymol sei, weil sowohl das Dipenten bzw. dessen optisch-aktive Modifikationen, die Limonene, wie auch der Campher leicht in Cymol oder Oxyderivate desselben übergehen. Die grundlegenden Arbeiten Wallachs zeigten indes die Irrtümlichkeit dieser Auffassung. Er hob hervor, daß Pinen nicht mehr als ein Molekül trockenen Halogenwasserstoff[6]), Nitrosylchlorid[7]) oder Brom[8]) aufzunehmen vermag, während die zwei Äthylenbindungen enthaltenden Dihydrocymole 2 Mol. Halogen und Halogenwasserstoffe addieren. Daraus schloß Wallach[9]), daß im Pinen eine eigentümliche Bindungsart, nämlich eine Parabindung und eine Äthylenbindung vorhanden wäre und gab ihm die Formel I., welche er später[10]) in die der ersten ähnliche Formel II. umänderte, welche von ersterer durch die Stellung der doppelten Bindung unterschiedlich ist:

I.

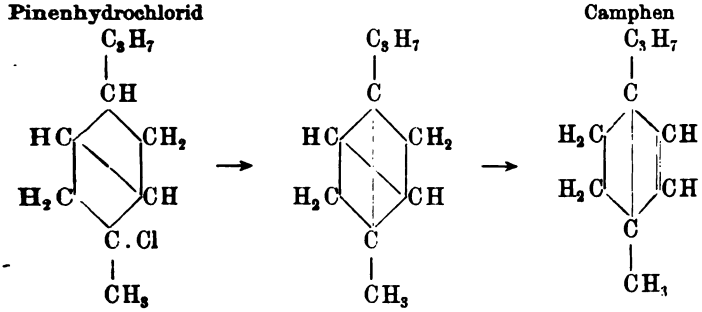


II.



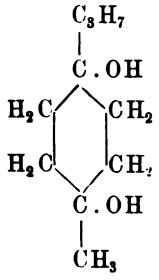
[1]) Ann. Chem. Pharm. **227**, 282 (1885); **230**, 262 (1885). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 293 (1882); Fittig und Krafft, Ann. Chem. Pharm. **208**, 74 (1881); Schryver, Journ. chem. Soc. **63**, 1327 (1893). — [3]) Preis

Bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff fände Addition an der Äthylenbindung statt. Daß bei der Abspaltung der addierten Elemente Pinen nicht zurückerhalten wird, sondern daß dabei Camphen entsteht, wäre unter Anwendung der obigen Formel II. und der folgenden [illegible] als allgemein bevorzugten Bredtschen Anschauung über die Konstitution des Camphens durch die nachstehenden Übergänge erklärlich:



Das Chloratom würde also mit dem paraständigen Wasserstoffatom austreten und die zweite Parabindung sich in eine Äthylenbindung verwandeln. Die verhältnismäßig schwierige Abspaltung des Chlorwasserstoffs wäre dadurch gut erklärlich.

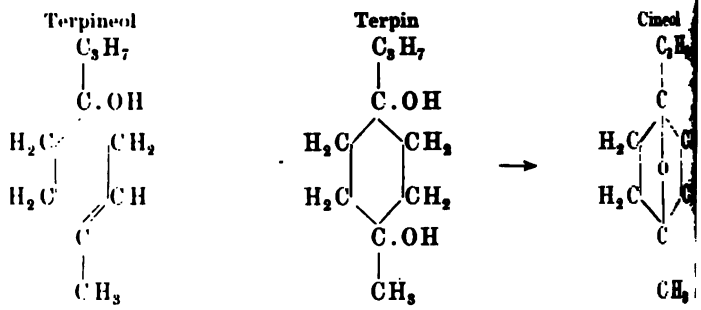
Bei dem Übergang des Pinens in Dipenten durch die Wärme wird dagegen die Parabindung in ersterem aufgespalten und in eine Äthylenbindung verwandelt. Dies würde auch stattfinden bei der Addition von 2 Mol. feuchtem Halogenwasserstoff, wobei die Dihydrochloride des Dipentens entstehen, oder von Wasser bei der Bildung des Terpins, $C_{10}H_{16} \cdot 2H_2O$; letzterem wurde die schon früher (S. 118) erläuterte Konstitution



gegeben, woraus einerseits das als ungesättigter Alkohol charakterisierte Terpineol, andererseits das Oxyd Cineol durch Wasserabspaltung ableitbar sei:

---

und Raymann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 219; Armstrong, **12**, 1757 (1879). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 94 (1872). — [5]) Ibid. **6**, 439 (1873). — [6]) Tilden, ibid. **12**, 1131 (1879). — [7]) Ibid. **8**, 549 (1875); Jahresber. **1874**, 214. — [8]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **264**, 7 (1891). — [9]) Ibid. **227**, 282 (1885); **253**, 249 (1889). — [10]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1525 (1891).



Beide entstehen nämlich auch aus dem Pinen bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure.

Durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser aus dem bei der Einwi von verdünnter Schwefelsäure auf Pinen intermediär gebildeten T gelangt man dann weiter zu den als wahre Dihydrocymole charak sierten isomeren Terpenen, Dipenten, Terpinolen und Terpinen:

Pinen Terpin Dipenten usw.

$$C_{10}H_{16} + \xrightarrow{2\,H_2O} C_{10}H_{18}(OH)_2 \xrightarrow{-2\,H_2O} C_{10}H_{16}.$$

Die von Wallach gemachte Annahme, daß im Pinen eine Äth und eine Parabindung vorhanden wäre, erhielt durch die ref metrischen Untersuchungen Brühls[1]) eine wichtige Stütze. Aus selben ließ sich nämlich mit aller Schärfe schließen, daß im Pine eine Äthylenbindung vorhanden ist, und daß es also ein bicykl Kohlenstoffsystem enthält.

Unter den Nebenprodukten der Einwirkung von Nitrosyl auf Pinen entdeckten Wallach und Otto[2]) eine Verbindung C_{10} welche als Pinol bezeichnet und als erstes Oxydationsprodu Pinens aufgefaßt wurde. Dieselbe enthält noch eine Äthylenbi da sie zwei Bromatome aufzunehmen vermag. Durch Einwirkun Bleihydroxyd auf das zugehörige Dibromid, $C_{10}H_{16}Br_2O$, wurde das Pinolglykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2O$, erhalten[3]). Das Hydrobrom Pinols gibt bei der Einwirkung von Alkalien das Pinolhy $(C_{10}H_{17}(OH)O$[4]), welches wieder vermittelst verdünnter Schwef in Pinol zurückverwandelt wird:

Pinol Hydrobromid Pinolhydrat Pinol

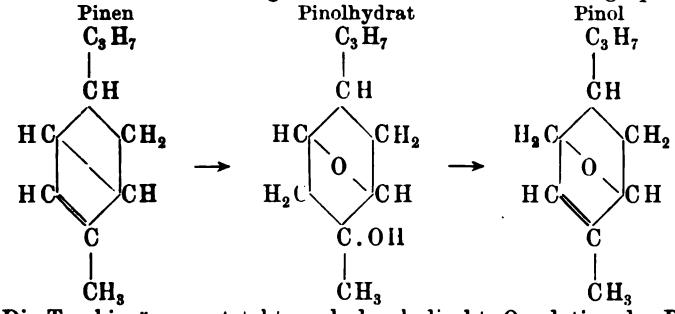
$$C_{10}H_{16}O \longrightarrow C_{10}H_{16}O{<}^{H}_{Br} \longrightarrow C_{10}H_{16}O{<}^{H}_{OH} \longrightarrow C_{10}H_{16}O\text{-}$$

Dieses wichtige Derivat des Pinens, das Pinolhydrat, war früher von Sobrero[5]) dargestellt worden. Der genannte Fo fand 1851, daß feuchtes Terpentinöl im Sonnenlicht leicht Sau unter Bildung einer Verbindung, $C_{10}H_{18}O_2$, absorbiert. Nach de

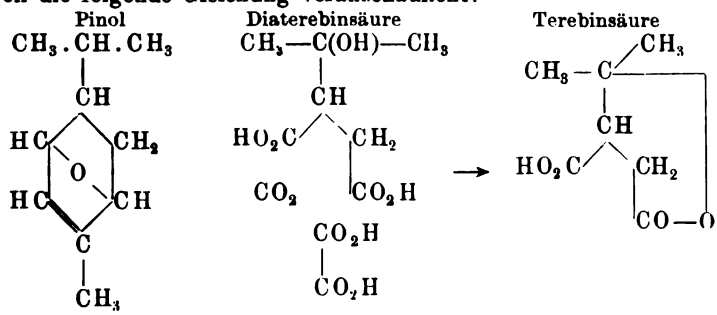
[1]) Ann. Chem. Pharm. **235**, 67 (1886); Ber. d. deutsch. chem. G 148 (1888); **25**, 153 (1892). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **253**, 249 (18 [3]) Wallach, ibid. **259**, 311 (1890); **268**, 222 (1891). — [4]) Ibid. 25 (1890). — [5]) Ibid. **80**, 106 (1851).

deckung des Pinols seitens Wallachs und Ottos zeigte Armstrong[1]), daß dieses später als Sobrerol bezeichnete Produkt ebenfalls durch verdünnte Schwefelsäure in Pinol übergeht, und Wallach wies kurz darauf[2]) dessen Identität mit Pinolhydrat nach.

Wallach[3]) fand ferner, daß dieses Pinolhydrat, wie auch das Pinolglykol, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$, lieferte, während das Pinol unter den gleichen Bedingungen zu der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, gespalten wurde. Diese auffallende Tatsache beruht nach Wallach[4]) darauf, daß Pinol ungesättigt und daher der Oxydation leichter zugänglich ist, während die beiden genannten Derivate derselben keine Äthylenbindung enthalten. Er faßte das Pinol als ein Oxyd des Pinens auf, worin die Parabindung durch den Sauerstoff ersetzt ist. Das Pinolhydrat dagegen enthält die Äthylenbindung des Pinols nicht mehr; an dieselbe sind die Elemente des Wassers herangetreten. Die Bildung des Pinolhydrates, sowie des Pinols, würde so geschehen, daß der Additionsvorgang und die Oxydation gleichzeitig stattfinden; nachher wird Wasser durch die Einwirkung der Schwefelsäure wieder abgespalten:



Die Terebinsäure entsteht auch durch direkte Oxydation des Pinens mit Salpetersäure (vgl. S. 12). In diesem Falle tritt Pinol nach Wallach als Zwischenprodukt auf, und die Bildung der Säure wird durch die folgende Gleichung veranschaulicht:

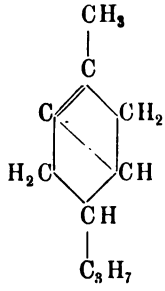


[1]) Chem.-Ztg. **14**, 838 (1890). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **259**, 309 (1890). — [3]) Ibid. **253**, 256 (1889); **259**, 317 (1890). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1551 (1891).

In der angegebenen Weise hatte Wallach in überschaulicher und eleganter Weise die damals bekannten wichtigsten Umsetzungen des Pinens erklärt. Seine 1891 ausgesprochene Meinung, daß die Konstitution des Pinens endgültig festgestellt wäre, war nach den damaligen Kenntnissen berechtigt. Später kamen indes neue Tatsachen hinzu, welche diese Frage zu einer fortwährend offenen gestalteten.

c) Wagners ältere Arbeiten. Die heutige Pinenformel.

Schon in demselben Jahre machte G. Wagner[1]) auf Grund seiner verdienstvollen Arbeiten über das Verhalten ungesättigter Verbindungen gegen verdünnte, alkalische Kaliumpermanganatlösung geltend, daß die Auffassung Wallachs über die Oxydation des Pinens den von ihm gefundenen Gesetzmäßigkeiten widerspreche. Die von ihm zuerst aufgestellte Pinenformel



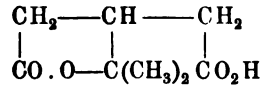
welche nur eine andere Stellung der Doppelbindung als die Wallachsche aufwies, wurde indes als unzutreffend erkannt[2]). Im Jahre 1894 stellte er dann selbst eine neue Formel auf, welche noch jetzt, trotz der vielen neueren Untersuchungen, allgemein angenommen ist und dem ganzen Verhalten des Pinens entspricht. Bei der Herleitung und Begründung derselben kamen folgende Tatsachen in Betracht.

Da das Pinolglykol nach Wagners Ansicht als ein Oxydationsprodukt des Pinols aufzufassen war, war die schon erwähnte Beobachtung Wallachs auffallend, daß letzteres, wie auch Pinen, durch Kaliumpermanganat Terebinsäure liefert, während ersteres in Terpenylsäure übergeht. Wagners in Gemeinschaft mit Slawinski[3]) ausgeführte Versuche zeigten in der Tat, daß das Pinol durch die berechnete Menge 1 prozentiger Kaliumpermanganatlösung fast quantitativ in Pinolglykol übergeht. Wurde das Pinol mit mehr Kaliumpermanganat oxydiert, so entstand als Hauptprodukt Terpenylsäure, neben kleineren Mengen von Terebinsäure.

---

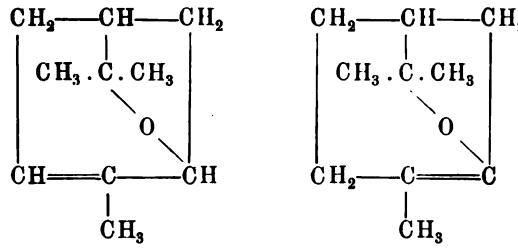
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 2187 (1891). — [2]) Vgl. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 268, 210 (1892). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1644 (1894).

Dadurch war nicht nur die Richtigkeit seiner Voraussetzungen erwiesen, sondern auch ein Mittel zur Feststellung der Konstitution des Pinens gegeben, nachdem Schryver[1]) inzwischen gezeigt hatte, daß der Terpenylsäure folgende von Wallach[2]) gegebene Konstitution zukommt, wonach sie die Laktonsäure der Oxy-β-isopropylglutarsäure darstellt:



Diese Anordnung der Kohlenstoffatome mußte nun sowohl im Pinolglykol wie im Pinol vorhanden sein, um so wahrscheinlicher, da Pinol den scharf ausgeprägten Charakter eines γ-Oxyds hat. Es blieb noch nachzuforschen, wie der Rest $C.CH_3$ mit dieser Gruppe verknüpft ist. Dabei kamen zwei Möglichkeiten in Betracht, nämlich

I. II.



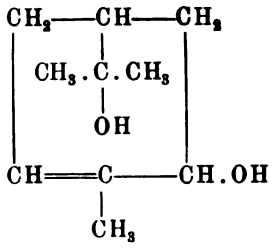
Auf seine in Gemeinschaft mit Ginzberg ausgeführte Oxydation des Sobrerols oder Pinolhydrats gestützt, gab Wagner der ersten Formel den Vorzug.

Nach Wallach wäre diese Verbindung (s. oben) als ein gesättigter Oxydalkohol aufzufassen. Wagner fand dagegen die Annahme wahrscheinlicher, daß sie ein ungesättigtes γ-Glykol wäre, da auch ein solcher Körper durch Einwirkung von Säuren unter Bildung eines ungesättigten Oxyds, des Pinols, von obiger Zusammensetzung leicht Wasser abspalten könnte. Es zeigte sich diese Annahme als richtig; das Sobrerol ging durch 1prozentiges Kaliumpermanganat leicht in einen vierwertigen Alkohol über. Dadurch wurde bewiesen, einerseits, daß im Sobrerol eine Äthylenbindung vorhanden ist, und zweitens, daß diese Doppelbindung nicht die Stellung wie in Formel II. oben einnehmen kann, weil sie keine Neigung zeigt, in ein Oxyketon überzugehen; ein solches müßte nach der Erlenmeyerschen Regel entstehen, wenn dem Sobrerol die umstehende Formel IV. zukäme:

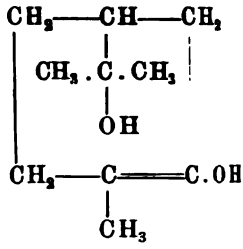
---

[1]) Journ. Chem. Soc. **63**, 1327 (1893). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **259**, 322 (1890).

III.

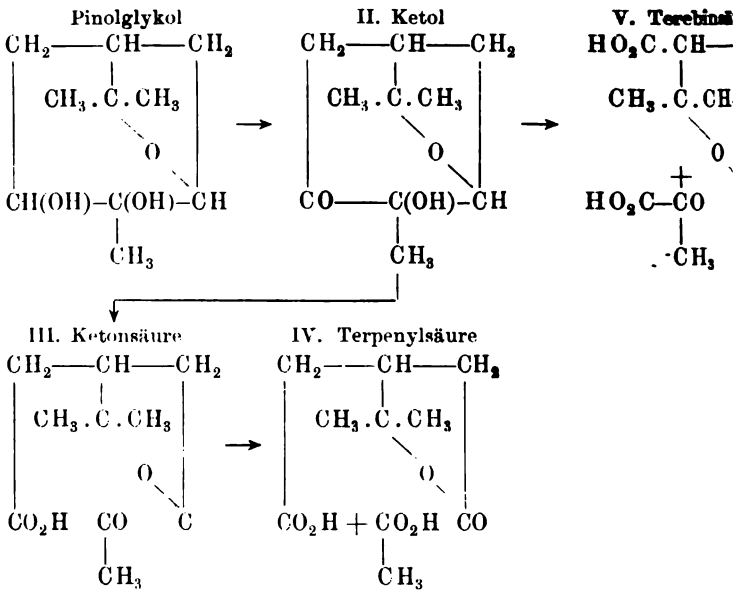


IV.

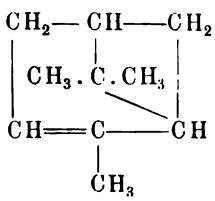


Folglich käme dem Sobrerol die Formel III., dem Pinol obige Formel I. zu.

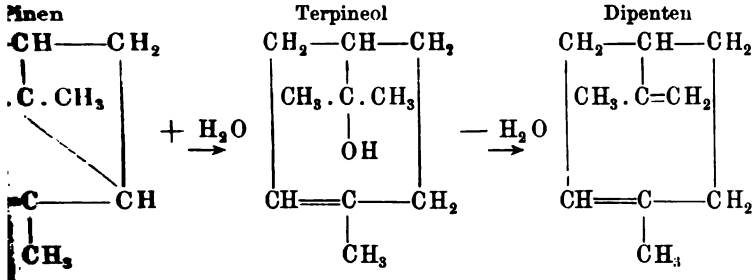
Die Oxydation des Pinols bzw. Pinolglykols würde dann in Weise stattfinden, daß als erstes Produkt ein Ketol (Formel II. u entstände, welches zuerst eine Ketonsäure (III.), dann Terpenylsäure und Essigsäure geben würde; zum Teil könnte die oxydative Spa unter Umständen auch zur Terebinsäure (V.) und Brenztrauben führen:



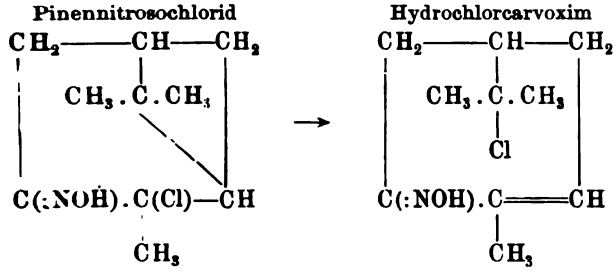
Auf Grund dieser Erfahrungen gelangte Wagner zu fol Formel für das Pinen:



e Bildung des Sobrerols würde dann unter Auflösung, nicht der bindung, sondern einer einfachen erfolgen, was um so plausibler n, da dies auch sonst leicht stattfindet, z. B. als Pinen unter dem verdünnter Säuren in Terpineol (S. 117) und weiter in Dipenten ht:



nliche Reaktion wäre ferner die von Baeyer[1]) später beob- Aufspaltung des Pinennitrosochlorids zu Hydrochlorcarvoxim, beim Stehen mit Salzsäure stattfindet:



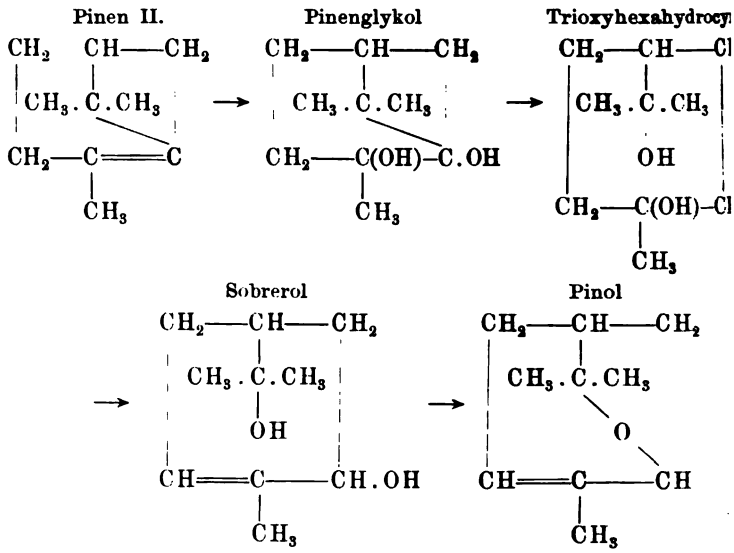
Durch die Bildung beträchtlicher Mengen von organischen Säuren er Oxydation des Pinens durch den Luftsauerstoff im Sonnenlicht die Bedingungen zur Auflösung derselben einfachen Bindung ge- n. Sie erfolgt aber hier nicht durch einfache Wasseranlagerung, ern ist von einer Oxydation begleitet, weshalb sich gleichzeitig roxyle an die in Freiheit gesetzten Valenzen anlagern.

d) Wagners spätere Arbeiten.

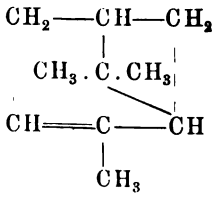
In einer späteren Arbeit[2]) über die Oxydationsprodukte des Pinens 1prozentiger Kaliumpermanganatlösung wurde von Wagner eine chtung gemacht, wodurch die zeitiger gebrachte Entscheidung chen den beiden von ihm früher besprochenen Pinenformeln (S. 170) llig wurde. Als eines der ersten Oxydationsprodukte erhielt er Pinenglykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$; als er dasselbe mit sehr verdünnter äure behandelte, ging es zum größten Teile in Pinol über. Die

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 20 (1896). — [2]) Ibid. 27, 2270 (1894).

Bildung des Pinols aus Pinen über Sobrerol könnte folglich d nachstehende Prozesse hindurch stattfinden: 1. Anlagerung v Hydroxyle an die Äthylenbindung; 2. eine durch die verdünnte S bewirkte hydrolytische Sprengung des Tetramethylenringes unter dung eines Trioxyhexahydrocymols, welcher Körper inzwischen von Wallach[1]) durch Oxydation von Terpineol erhalten worden 3. eine darauf folgende Abspaltung von 1 Mol. Wasser, wobei a anderem Sobrerol entsteht; 4. eine Oxydbildung beim Sobrerol, a Bildung von Pinol. Diese Umsetzungen ließen sich aber auch a Anwendung der Pinenformel II. (S. 170) erklären:



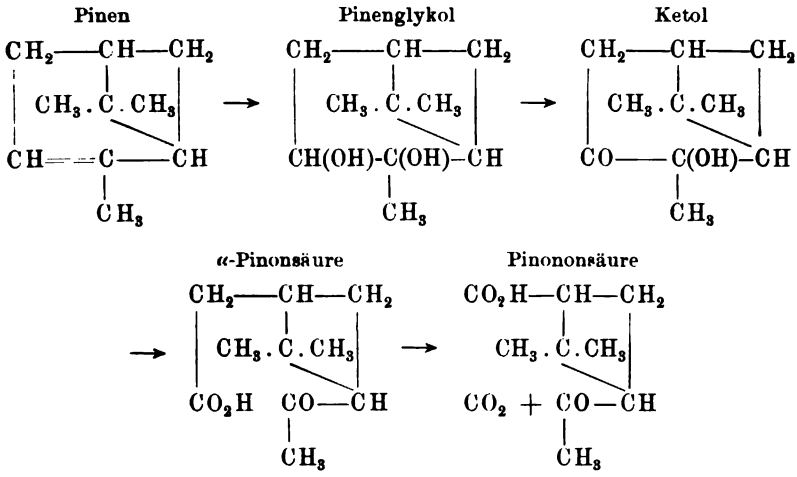
Nachdem v. Baeyer[2]) auf Grund seiner unten zu beschreib Untersuchungen über die sauren Oxydationsprodukte des Pinen für die Wagnersche Pinenformel I.



ausgesprochen hatte, gelang es gleichzeitig Wagner und Erl kowsky[3]), neue Beweise für diese Formel hervorzubringen. B

[1]) Ann. Chem. Pharm. 275, 150 (1893); 277, 110 (1893); vgl. Wa Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 2273 (1894). — [2]) Ibid. 29, 13 (1896 [3]) Ibid. 29, 883 (1896).

Untersuchung der sauren Oxydationsprodukte, welche bei der Behandlung des Pinens mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung entstehen, erhielten sie eine feste Säure der Formel $C_9H_{14}O_3$, die Pinononsäure, welche sich als eine Ketonsäure erwies, welche die Gruppe $CH_3.CO-$ enthält, da sie durch alkalische Bromlösung, neben Bromoform und Tetrabromethan, in fast quantitativer Ausbeute eine zweibasische Säure, $C_8H_{12}O_4$, lieferte. Außerdem wurde die v. Baeyer (s. unten) durch Oxydation von Pinen erhaltene α-Pinonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, welche ein höheres Homologes der Pinononsäure darstellt und ebenfalls die Gruppe $CH_3.CO-$ enthält, von Wagner und Ertschikowsky als Nebenprodukt erhalten. Die Bildung der Pinononsäure erklärten die genannten Forscher in der Weise, daß aus dem Pinenglykol als erstes Produkt der Oxydation ein Ketol entsteht, aus welchem unter Öffnung des Hexamethylenringes gleichzeitig α-Pinonsäure und, durch Aboxydation des Carboxyles in dieser, die Pinononsäure gebildet wird. Dies läßt sich nur unter Anwendung der Pinenformel I., nicht aber durch die Formel II. erklären:

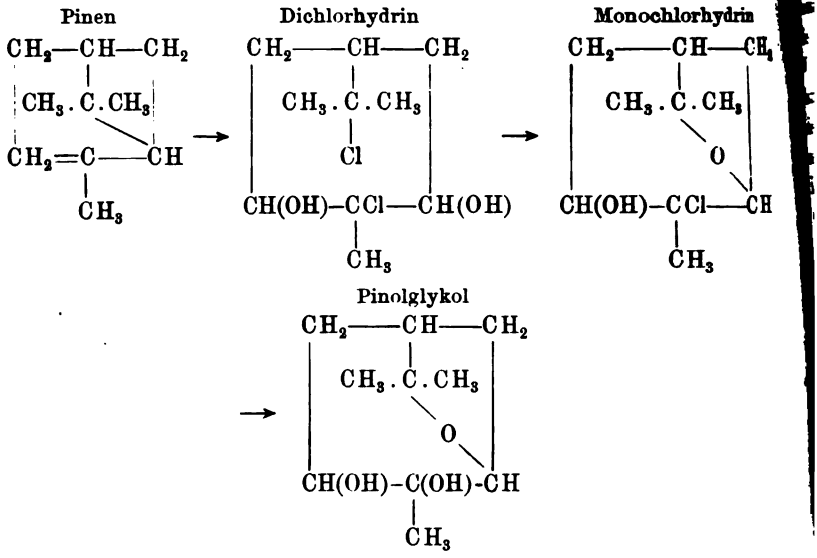


Die α-Pinonsäure und die Pinononsäure wären daher, wie v. Baeyer für die erstere befürwortet hatte, Derivate des Tetramethylens.

Eine weitere Bestätigung der Formel I. für Pinen erhielten Wagner und Ginzberg[1]) durch ihre Beobachtungen über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf das Pinen bei 0°. In der alkalischen Lösung waren außer anderen später untersuchten[2]) Produkten zwei feste Verbindungen der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}O_2Cl$ vorhanden. Sie wurden als Chlorhydrine des früher (S. 167) erwähnten Pinolglykols aufgefaßt, welche Anschauung eine wesentliche Stütze durch die Be-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 886 (1896). — [2]) Ibid. **32**, 2064 (1899).

obachtung erhielt, daß auch das Pinolglykol selbst unter den Produkten der Reaktion aufgefunden wurde. Der Reaktionsverlauf wäre so aufzufassen, daß zunächst durch Anlagerung zweier Moleküle unterchloriger Säure Pinendichlorhydrin gebildet würde; in der Tat wurden stereomere Formen dieses Zwischenproduktes später aufgefunden. Durch Einwirkung des Alkalis wird 1 Mol. Chlorwasserstoff abgespalten, und gleichzeitig das andere Chloratom gegen Hydroxyl ersetzt:



Wie leicht ersichtlich, lassen sich diese Umsetzungen mittels der Pinenformel II. nicht erklären.

Die gleichzeitigen, wichtigen Arbeiten Wagners[1]) über die Monohalogenwasserstoffadditionsprodukte des Pinens haben für die Campherchemie ein vorwiegendes Interesse. Sie sind aus diesem Grunde in dem Kapitel über Camphen schon ausführlich behandelt worden (S. 149); wir verweisen hier nur auf dieselben, mit der Bemerkung, daß sie auch für die Pinenfrage wichtig sind; sie beleuchten nämlich die Beziehungen zwischen dem Pinen und dem Campher und befestigen dadurch gewissermaßen auch die Konstitution des ersteren.

e) Tiemanns und Semmlers Arbeiten.

Wenngleich die Arbeiten dieser beiden Forscher nicht zu einer richtigen Erkenntnis der Konstitution des Pinens geführt haben, so sind sie doch für das zu behandelnde Thema wichtig.

---

[1]) Wagner und Brickner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2302 (1899).

Tiemann und Semmler zeigten 1895[1]), daß durch Behandlung dem Pinen mit Kaliumpermanganat eine ölige, bei gewöhnlichem ruck unzersetzt siedende Ketonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, entsteht, welche säure genannt wurde. Sie gaben an, daß dieselbe durch alka- Bromlösung nicht in Bromoform und eine zweibasische Säure bt. Bei weiterer Oxydation mit Salpetersäure liefert sie Terebin-

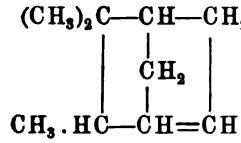
Mit Chromsäure wurden dagegen erhalten: 1. eine zweibasische säure, $C_{10}H_{16}O_5$, die Isoketocamphersäure genannt wurde und h mit der Isooxycamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$, als identisch erwies, welche hiel[2]) früher durch Oxydation der Campholensäure erhalten ; 2. eine dreibasische Säure, $C_9H_{14}O_6$, die Isocamphoronsäure, ch Thiel ebenfalls aus Campholensäure durch Oxydation entsteht; t mit der Hydroxycamphoronsäure identisch, welcher ler[3]) als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Salpetersäure auf pher begegnet war; 3. Terebinsäure.

Bei der Einwirkung von konzentrierter alkalischer Kaliumper- ganatlösung auf Pinonsäure in der Wärme traten folgende Pro- e auf:

1. Eine bei 147° schmelzende dreibasische Säure, $C_8H_{12}O_6$, welche thyltricarballylsäure genannt wurde.

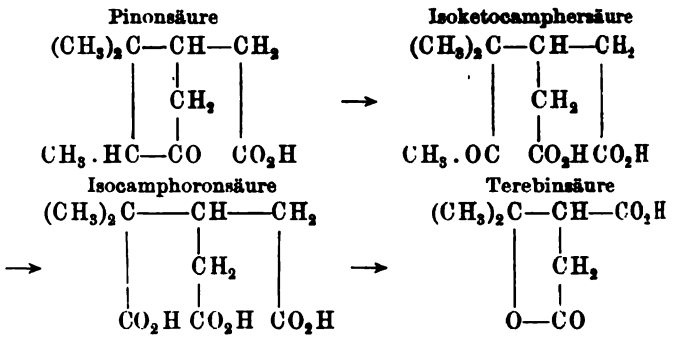
2. Eine sirupartige Säure, welche beim Destillieren im Vakuum r Abspaltung von Wasser, und wie es scheint, auch von Kohlensäure i Fraktionen lieferte. Aus der niedrigen, in Wasser löslichen Frak- wurde eine nach der Formel $C_7H_{12}O_5$ zusammengesetzte Säure alten, welche als Oxytrimethylbernsteinsäure angesprochen rde. Die höhere enthielt eine Laktonsäure, $C_9H_{12}O_6$, die durch lauge zu der dreibasischen Oxysäure, $C_9H_{14}O_7$, aufgespalten wurde; wurde als Oxyisocamphoronsäure bezeichnet.

Tiemann[4]) hatte kurz vorher eine Konstitutionsformel für den pher aufgestellt (S. 211), woraus die folgende Struktur für das on hergeleitet wurde:

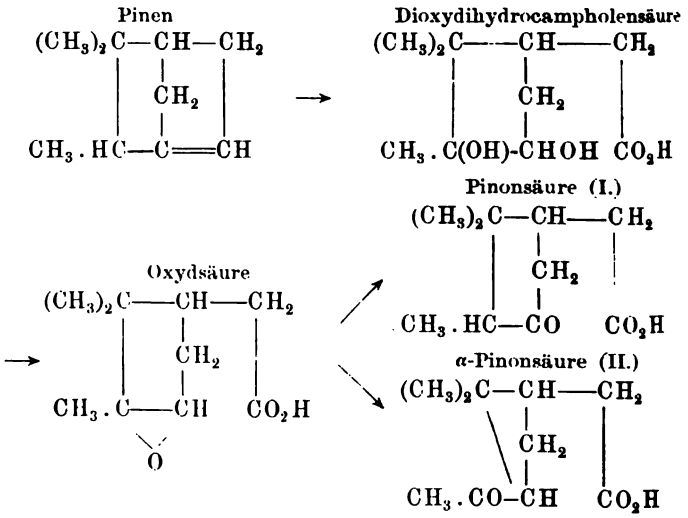


Unter Benutzung dieser Formel erhielten die Pinonsäure und die ngenannten, durch saure Agentien herstellbaren Abbauprodukte ch Tiemann und Semmler die Konstitution:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1344 (1895). — [2]) Ibid. **26**, 922 893). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **191**, 143 (1878). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. es. **28**, 1079 (1895).



Den Befund v. Baeyers (vgl. S. 180 und 182), daß reines I durch Kaliumpermanganat in die mit der Pinonsäure gleich zusam gesetzte, kristallisierte α-Pinonsäure übergeht, welche die Gr $CO.CH_3$ enthält und durch Aboxydation des Methyls dieser Gr die zweibasische sogenannte Pinsäure, $C_9H_{14}O_4$, liefert, erklärte mann [1]) später in der Weise, daß die Pinonsäure ein Gemisch welches anscheinend zwei Säuren enthielt. Die eine wäre flüssig stellte die eigentliche Pinonsäure dar, die andere sei die α-Pinon v. Baeyers. Er betrachtete die Dioxydihydrocampholensäure als Oxydationsprodukt des Pinens; daraus könnten, unter interme Bildung einer Oxydsäure, die beiden Säuren unter Umlagerung stehen:



Nachdem Tiemann und Semmler [2]) kurz darauf gefunden daß einerseits die flüssige Pinonsäure fast vollständig aus der k

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 128 (1896). — [2]) Ibid. 2 (1896).

sierenden α-Pinonsäure besteht, mithin das flüssige Isomere nicht existiert, und daß andererseits die α-Pinonsäure bei der Oxydation mit Chromsäure zunächst in die Isoketocamphersäure und dann in die Isocamphoronsäure übergeht, so legten sie der α-Pinonsäure, welche außerdem bei der Oxydation von α-Campholensäure (S. 219) durch eine Pinakolinumlagerung entsteht, wieder die früher gegebene, oben mit (I.) bezeichnete Konstitution einer Trimethylketopentamethylenessigsäure bei. Die Bildung der Pinsäure, welche sie in Übereinstimmung mit v. Baeyer (S. 184) als eine Tetramethylenverbindung auffaßten, erklärten sie durch eine Umlagerung des Polymethylenringes; in dieser Hinsicht, sowie betreffs ihrer Formulierung anderer Abbauprodukte des Pinens verweisen wir auf die oben zitierten sowie auf eine spätere Abhandlung von Semmler und Tiemann[1]). Der Formel des letztgenannten Forschers für Pinen, welche auf der Annahme beruht, daß in diesem Terpen dasselbe Kohlenstoffskelett wie im Campher vorhanden wäre, ist durch den von v. Baeyer (s. unten) geführten Nachweis, daß der Tetramethylenring in vielen Oxydationsprodukten des Pinens vorhanden ist, der Boden entzogen. Im folgenden wird gezeigt, daß auch die Bildung der Isoketocamphersäure und Isocamphoronsäure aus der Pinonsäure in einfacher Weise unter Zugrundelegung der Wagnerschen Formel erklärlich ist[2]).

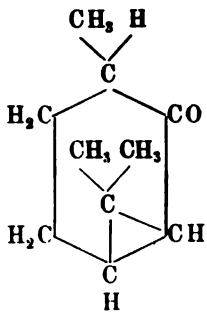
f) Die Untersuchungen v. Baeyers.

Während seiner ausgedehnten Untersuchungen über die Terpene hatte v. Baeyer oft Gelegenheit gehabt, auch der Pinenfrage näher zu treten. Unter seinen älteren Beobachtungen auf diesem Gebiete ist der Nachweis[3]) wichtig, daß das Nitrosopinen keine wahre Nitrosoverbindung, sondern ein Oxim ist, sowie daß das Nitrosochlorid und die Nitrolamine, welche sich aus Pinen herleiten, bimolekulare Verbindungen sind. Seine Spekulationen über die Konstitution des Terpineols und des Terpins, welche er in Übereinstimmung mit den Ansichten Wallachs formulierte, sind schon früher unter Dipenten erwähnt worden (S. 118 ff.).

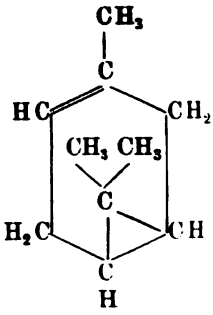
Im Jahre 1896 ging er dann näher auf die Konstitution des Pinens ein[4]). Er gelangte, seiner gewohnten originellen Forschungsmethode gemäß, zunächst aus dem ähnlichen Verhalten des Carons und des Pinens, z. B. bei der Einwirkung von Salzsäure, zu dem Schluß, daß beide eine gleichartige Anordnung der Kernatome enthalten. Nachdem er für das Caron die Formel I. festgestellt hatte, zog er für Pinen eine der Formeln II. und III. in Betracht; unter diesen gab er dann der Formel III., welche die schon mehrmals erwähnte Wagnersche Formel darstellt, den Vorzug:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 3027 (1896). — [2]) Vgl. hierüber auch Wagner, ibid. 32, 2064 (1899). — [3]) Ibid. 28, 648 (1895). — [4]) Ibid. 29, 3 (1896).

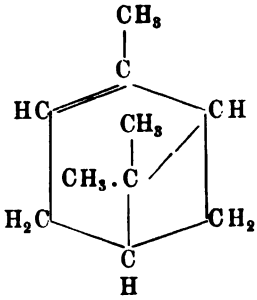
I.



II.



III.



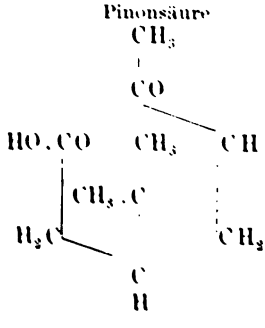
und zwar aus dem Grunde, weil Pinen bei der Oxydation mit alk Kaliumpermanganatlösung in anderer Weise aufgespalten wu das Caron. Während in diesem der Trimethylenring zerrissen erhielt er, wie schon mehrmals erwähnt, aus Pinen unter Aufs des Sechsringes die α-Pinonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$. Dies zeigte die natur der Pinonsäure, welche nachweislich die Gruppe —CO.C hält, da sie durch alkalische Bromlösung in Bromoform und di basische Pinsäure, $C_9H_{14}O_4$, überging:

Pinonsäure

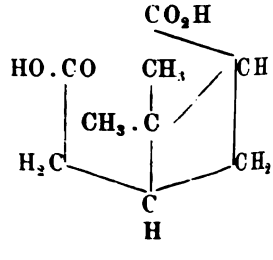
$$C_7H_{12}\begin{matrix}CO.CH_3\\CO_2H\end{matrix} \longrightarrow C_7H_{12}\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} + CHBr_3.$$

Daraus schloß v. Baeyer, daß im Pinen der Tetramethylenri handen sei; er formulierte dementsprechend die beiden ge Säuren in folgender Weise:

Pinonsäure

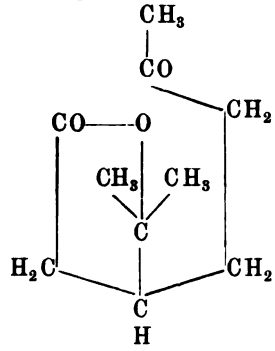


Pinsäure



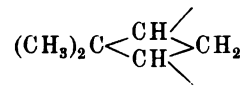
Bei der Einwirkung verdünnter Säuren findet bei der α-Pinonsäure, wie v. Baeyer[1]) kurz darauf zeigte, eine Isomerisation in das Methylheptanolid oder das Methylketon der Homoterpenylsäure statt, welches Wallach früher durch Oxydation des Terpineols erhalten hatte:

Homoterpenylsäuremetylketon



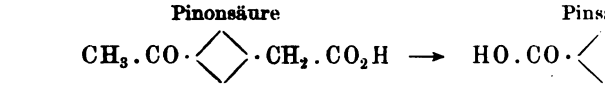
Diese Aufspaltung entspricht den vielen, leicht eintretenden Umwandlungen, wie die Bildung des Terpins, des Terpineols, des Dipentens usw., welche das Pinen unter der Einwirkung saurer Agentien erleidet. Zugleich fand v. Baeyer, daß die Pinonsäure auch bei der Oxydation mit Salpetersäure Pinsäure bildet. Diese Reaktion ist insofern von Wichtigkeit, als sie zeigt, daß bei der Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium auf die α-Pinonsäure keine Umlagerung eintritt.

Die Pinsäure ist außerordentlich beständig; sie kann ohne Veränderung kurze Zeit mit rauchender Salpetersäure gekocht werden. Um sie weiter abzubauen, führte sie v. Baeyer über die α-Brompinsäure zunächst in die α-Oxypinsäure, $C_7H_{11}(OH)(CO_2H)_2$, über. Durch Kochen der letzteren mit Bleisuperoxyd erhielt er dann[2]) unter Kohlendioxydabspaltung eine Aldehydsäure, $C_8H_{12}O_3$, welche, mit Kaliumpermanganat weiter oxydiert, eine neue zweibasische Säure, die Norpinsäure, $C_8H_{12}O_4$, lieferte. Dadurch wurde bewiesen, daß die Pinsäure die Gruppe $CH_2.CO_2H$ enthält. Diese Umwandlungen wurden von v. Baeyer in folgender Weise formuliert, wobei er die Gruppe



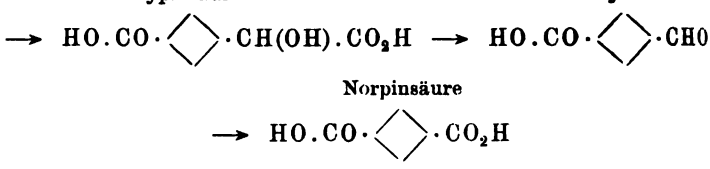
durch ein Viereck bezeichnete:

Pinonsäure Pinsäure



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 326 (1896). — [2]) Ibid. 29, 1907 (1896).

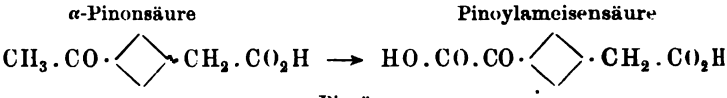
α-Oxypinsäure Aldehydsäure



Norpinsäure

In den bei der Darstellung von α-Pinonsäure abfallenden Mutterlaugen war eine kristallisierte Säure der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_5$ vorhanden, welche sich als eine Ketondicarbonsäure erwies. Da diese als Pinoylameisensäure bezeichnete Verbindung durch Oxydation in die Pinsäure übergeht, wurde sie in folgender Weise von der α-Pinonsäure hergeleitet:

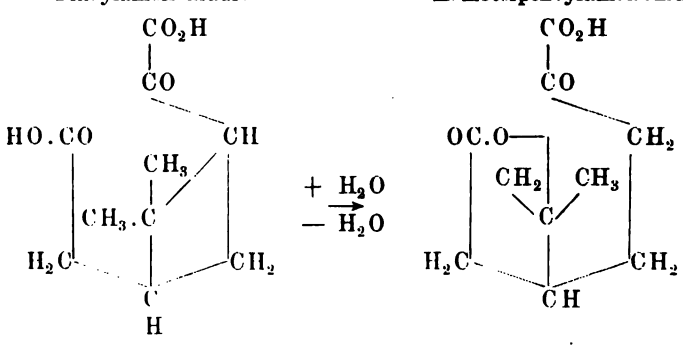
α-Pinonsäure Pinoylameisensäure



Pinsäure

Wie die α-Pinonsäure, wird auch die Pinoylameisensäure durch verdünnte Schwefelsäure in die dem Homoterpenylsäuremethylketon (s. oben) entsprechende Homoterpenoylameisensäure umgelagert:

Pinoylameisensäure Homoterpenoylameisensäure

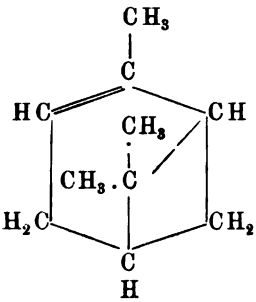


welche durch Oxydation mit Salpetersäure in Terpenylsäure und Oxalsäure zerfällt.

In einer späteren Arbeit[1]) hat v. Baeyer in ausführlicher und überzeugender Weise gezeigt, daß die einzige Formel des Pinens, welche allen seinen Umwandlungen in einfachster Weise Rechnung trägt, die oben (S. 173) angeführte, von Wagner aufgestellte ist:

---

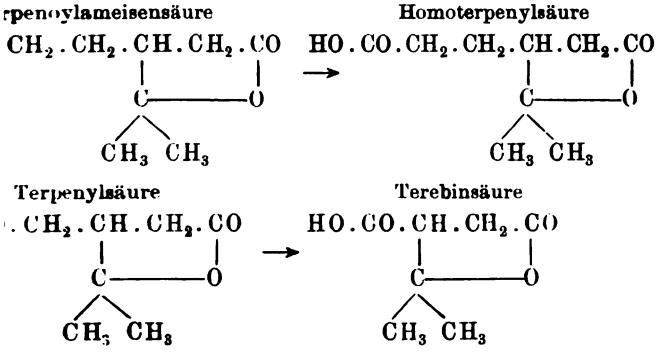
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 2775 (1896).



den wird diese Beweisführung erläutert, soweit dies nicht
en geschehen ist.

beweist v. Baeyer, daß der zweite, neben dem Sechsring
andene dimethylierte Ring, welchen er „Picean"-Ring
n der α-Pinonsäure und folglich in der Pinsäure und
orhanden ist. Dies folgt daraus, daß dasselbe Methyl-
moterpenylsäure, welches aus dem durch hydrolytische
Piceanringes des Pinens hervorgehenden Terpineol durch
vorgeht (Wallach), auch auf dem umgekehrten Wege:
s Pinens und darauf folgende hydrolytische Sprengung,

gt der Beweis für die Konstitution des Methylketons der
säure. Ein systematischer Abbau des Ketons selbst ist
führen. Dagegen gelang es v. Baeyer, aus der ähnlich
d gleich konstituierten Homoterpenoylameisensäure (s. oben)
ffatom nach dem andern loszulösen, unter Bildung folgen-
dukte von bekannter bzw. bewiesener Konstitution:



elte sich weiter darum, die Natur des Piceanringes auf-
ies wurde mittels der schon vorgeführten Reihe von Oxy-
ten der α-Pinonsäure bzw. der Pinoylameisensäure, deren
Norpinsäure ist, durchgeführt. Diese besitzt die Formel
$_{10}$.CO_2H; sie enthält keine doppelte Bindung, da sie

auffallend beständig ist. Man muß daher in ihr einen gesättigten [illegible] annehmen, und zwar den Piocanring, da kein Grund zu einer Um[illegible]rung vorliegt.

Die von Tiemann und Semmler (S. 177) nachgewiesene Bil[illegible] der Isoketocamphersäure und der Isocamphoronsäure bei der Oxyd[illegible] der rohen Pinonsäure wurde von v. Baeyer in folgender Weise [illegible] geklärt.

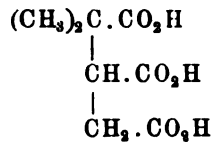
Für die Isocamphoronsäure hatten die genannten Forsch[illegible] Formel I. aufgestellt, welcher die Formel II. für Ketoisocamph[illegible]säure entspricht; v. Baeyer gibt aber denselben Körpern die [illegible] stehenden Formeln III. und IV:

Formeln von Tiemann und Semmler.	Formeln von v. Baeyer.
I. Isocamphoronsäure	III. Isocamphoronsäure
$CH_2.CO_2H$	CO_2H
$HO.CO.C.CH.CH_2.CO_2H$	$HO.CO.CH_2.C.CH.CH_2.CO$[illegible]
$CH_3\ CH_3$	$CH_3\ CH_3$
II. Isoketocamphersäure	IV. Isoketocamphersäure
$CH_2.CO_2H$	CO_2H
$CH_3.CO.C.CH.CH_2.CO_2H$	$CH_3.CO.CH_2.C.CH.CH_2.CO$[illegible]
$CH_3\ CH_3$	$CH_3\ CH_3$

Die Richtigkeit dieser Formeln für die beiden erwähnten Abb[illegible] produkte wurde in der Weise bewiesen, daß v. Baeyer die Konstitu[illegible] der Ketoisocamphoronsäure, $C_9H_{12}O_7$, welche durch Abbau [illegible] Pinoylameisensäure vermittelst Chlornatron entsteht, feststellte. [illegible] ging nämlich, mit Bleisuperoxyd behandelt, in dieselbe Dimethyl[illegible] carballylsäure über, welche Tiemann und Semmler (S. 177) d[illegible] Oxydation der rohen Pinonsäure mit Kaliumpermanganat erhielten. [illegible] Dimethyltricarballylsäure wurde bromiert; aus der intermediär [illegible] bildeten bromierten Säure wurde das Lakton der Oxydimethyltri[illegible] allylsäure erhalten, das beim Schmelzen in as-Dimethylbernstein[illegible] und Oxalsäure zerfiel. Wenn man außerdem in Betracht zieht, [illegible] eine dreibasische Säure, welche sechs Kohlenstoffatome und keine M[illegible] säuregruppe enthält (letzteres wurde durch geeignete Versuche ermit[illegible] nur folgendermaßen formuliert werden kann:

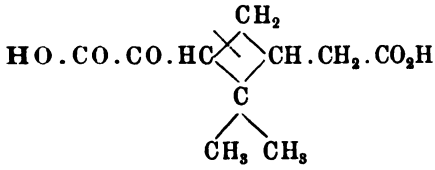
$$\begin{array}{l} H_2C.CO_2H \\ | \\ HC.CO_2H \\ | \\ H_2C.CO_2H \end{array}$$

ür die oben genannte Dimethyltricarballylsäure, welche zwei ppen an demselben Kohlenstoffatom enthält, nur die Formel

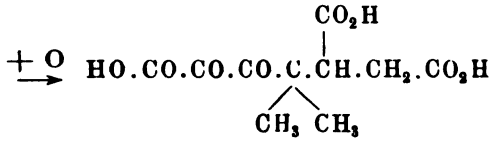


Folglich läßt sich der Abbau der Pinoylameisensäure in folWeise formulieren:

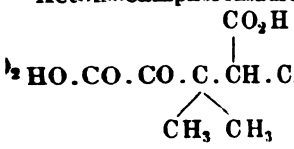
Pinoylameisensäure



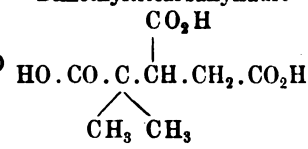
Hypothetische Diketonsäure



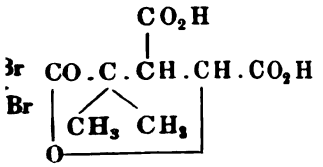
Ketoisocamphoronsäure



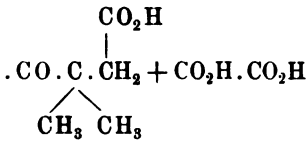
Dimethyltricarballylsäure



Lakton der Oxydimethyltricarballylsäure

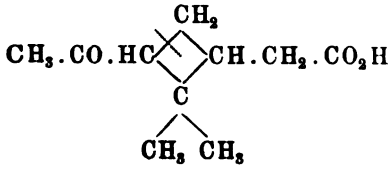


Dimethylbernsteinsäure und Oxalsäure

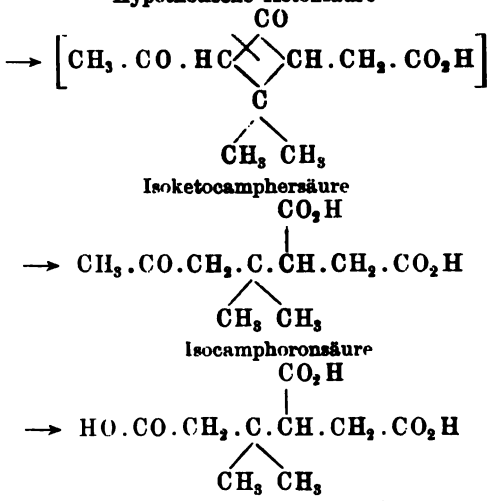


Ähnlich findet die Aufspaltung der α-Pinonsäure in Isoketobersäure und Isocamphoronsäure, wahrscheinlich unter intermediärer ng eines Ketotetramethylenderivates statt:

Pinonsäure



Hypothetische Ketonsäure



Isoketocamphersäure

Isocamphoronsäure

Im Vergleich mit der außergewöhnlichen Beständigkeit der Pi säure und Norpinsäure ist die verhältnismäßig leicht verlaufende Au spaltung des Tetramethylenringes in der α-Pinonsäure und der Pinoyl ameisensäure auffallend. v. Baeyer erklärt dies, unter Bezugnahm auf die Beobachtungen E. Buchners[1]) über die Beständigkeit de Carbonsäuren des Trimethylens, durch den die Ringbindung auflockern den Einfluß der Ketogruppe in der α-Pinonsäure und Pinoylameisensäure Ein besonderes Interesse erregt auch der Umstand, daß die oxydativ Sprengung des Tetramethylenringes in den beiden letzteren Körpern unter Auflösung der Bindung zwischen der Methylengruppe und dem jenigen Kohlenstoffatom eintritt, welches dem Ketocarbonyl benachbart ist. Dagegen findet die hydrolytische Spaltung, welche zum Methyl keton der Homoterpenylsäure bzw. der Terpenoylameisensäure führt auf der entgegengesetzten Seite des Ringes statt, weil die Hydrolyse am leichtesten an einem quaternären Kohlenstoff eintritt.

Die Arbeiten v. Baeyers geben daher der Wagnerschen Pinen formel eine wichtige Stütze. Diese Formel gestattet, die Konstitution der zahlreichen Abbauprodukte des Pinens in einfachster Weise ab zuleiten, ohne daß man auch nur ein einziges Mal zur Annahme einer außergewöhnlichen Reaktion bzw. einer Umlagerung Zuflucht nehmen darf. Die Wagnersche Formel muß daher zu den am besten be gründeten Terpenformeln gerechnet werden.

5. Thujen.

Dieser Körper wurde schon früher (S. 142), und zwar als der dem bicyklischen Keton Thujon oder Tanaceton. $C_{10}H_{16}O$, ent

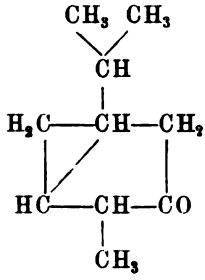
[1]) Ann. Chem. Pharm. **284**, 200 (1895).

de Kohlenwasserstoff erwähnt. Das Keton kommt in dem en Öle des Rainfarns (Tanacetum vulgare), ferner im Ab- albei- und Thujaöl vor. Semmler[1]) gab ihm den Namen n, während die Bezeichnung Thujon von Wallach[2]) herrührt. eff[3]) erhielt das Thujen in der Weise, daß er den aus hervorgehenden Thujylalkohol oder Tanacetonalkohol, OH, in die Xanthogenverbindung überführte und diese destil-

$$C_{10}H_{17}.O.CS.CH_3 = COS + CH_3SH + C_{10}H_{16}.$$

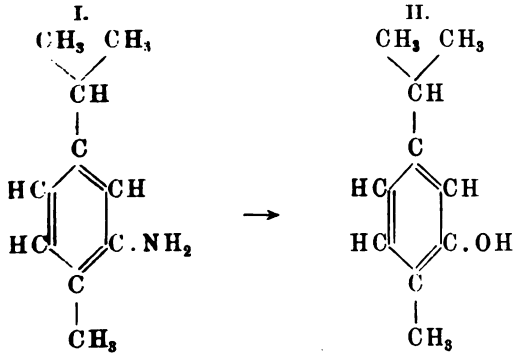
: das erhaltene Thujen wurde ein Lichtbrechungsvermögen, einer Äthylenbindung annähernd entspricht, ferner ein auf- niedriger Siedepunkt (151 bis 152,5°) beobachtet; auch das he Gewicht war bemerkenswert niedriger als das anderer Terpene. rosochlorid konnte nicht erhalten werden; von dem Luftsauer- rde das Thujen leicht angegriffen.

das Thujen wahrscheinlich denselben Doppelring wie Thujon so hängt seine Konstitution mit der des Thujons eng zusammen. teres hat nun Semmler die Formel



nd folgender Tatsachen sehr wahrscheinlich gemacht.

s Thujon ist eine gesättigte Verbindung und enthält daher ein hes System. Sein Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, geht beim Kochen mit



Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 3343 (1892). — [2]) Ann. Chem. Pharm. (1893). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 3118 (1900).

verdünnter Schwefelsäure in eine Base $C_{10}H_{15}N$ über, welche sich als Cymidin von vorstehender Konstitution I. herausstellte, da es sich mittelst der Diazoreaktion in Carvacrol (II.) überführen ließ (Semmler); ferner wird Thujon beim Bromieren in ein Tribromid vom $C_{10}H_{13}Br_3O$, welches vermittelst Natriummethylat in Methoxylcarvacrol übergeht (Wallach[2]):

$$C_{10}H_{13}Br_3O + 2\,CH_3ONa = C_{10}H_{11}Br{<}^{OH}_{OCH_3} + 2\,NaBr + C$$

Daraus geht hervor, daß das Thujon leicht in Körper der Cymolreihe übergeht.

Durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung entstehen aus Thujon zwei Säuren von der Formel $C_{10}H_{16}O_3$, welche einbasische Ketonsäuren sind; sie wurden von Wallach[3]) α- und β-Thujaketonsäure, von Semmler[4]) bzw. Semmler und Tiemann[5]) Tanacetketonsäuren (Tanacetonsäuren) genannt. Die α-Säure ist gesättigt, enthält daher noch einen Kohlenstoffring; sie geht bereits bei längerem Erhitzen in wässeriger Lösung, schnell und vollständig beim Erhitzen auf 150° in die isomere β-Säure über, welche ungesättigt und demnach offenkettig ist[6]). Beide enthalten die Gruppe $-CO.CH_3$, da sie durch Brom und Alkali in zwei Dicarbonsäuren, $C_9H_{14}O_4$, die α- und β-Tanacetogendicarbonsäure, unter Bromoformabspaltung übergehen.

Durch weitere Oxydation von β-Tanacetogendicarbonsäure mit Kaliumpermanganat erhielten Semmler und Tiemann eine Ketonsäure, $C_7H_{12}O_3$, und aus der β-Tanacetketonsäure das entsprechende Diketon, $C_8H_{14}O_2$. Für die Klarlegung der Konstitution des letzteren ist wichtig, daß es beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in ein Pyrrolderivat, α-Methyl-α_1-isopropylpyrrol, übergeht. Es muß demnach ein γ-Diketon sein. Der leichte Übergang des Thujons in Carvacrylamin (siehe oben) macht ferner die Gegenwart der Isopropylgruppe auch in dem Diketon wahrscheinlich, und da es vermittelst Natriumhypobromit in die schon erwähnte Ketonsäure, $C_7H_{12}O_3$, überführt ist, so enthält es die Gruppe $-CO.CH_3$, deren Methyl dabei als Bromform austritt. Dem Keton $C_8H_{14}O_2$ kommt daher nach Semmler und Tiemann die Konstitution des ω-Dimethylacetonylacetons (I.), der Ketonsäure $C_7H_{12}O_3$ die der ω-Dimethyllävulinsäure (II.) zu:

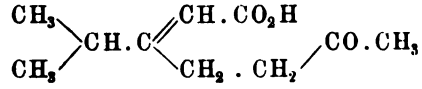
I. $(CH_3)_2{>}CH.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$;

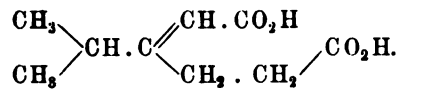
II. $(CH_3)_2{>}CH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 3352 (1892). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 275, 179 (1893); 286, 109 (1895). — [3]) Ibid. 272, 113 (1893); 309, 1 (1899). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 3347 (1892). — [5]) Ibid. 30, 1 (1897). — [6]) Vgl. Wallach, ibid. 30, 423 (1897).

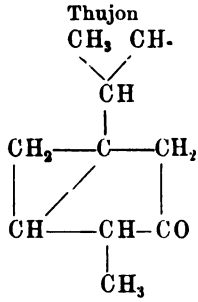
Diese Formeln wurden später dadurch endgültig bestätigt, daß [illegible]h die Säure II. mit der synthetisch dargestellten δ-Dimethyllävulin-[illegible]re als identisch erwies (Tiemann und Semmler[1]). Die β-Tanacet-[illegible]onsäure (III.) und die β-Tanacetogendicarbonsäure (IV.) wären dar-[illegible]ch in folgender Weise konstituiert:

III. 

IV. 

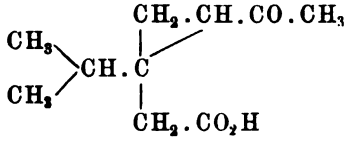
In der α-Tanacetketonsäure und α-Tanacetogendicarbonsäure [illegible]ahmen Semmler und Tiemann zunächst den Tetramethylenring an. Später schien es Semmler[2]) wahrscheinlicher, daß der zweite im Thujon vorhandene, leicht aufspaltbare Ring ein Trimethylenring sei, und er gab dem Keton daher die Formel:

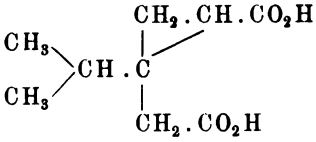
Thujon



Diese ist auch von Wallach[3]) und Tschugaeff[4]), welche auf diesem Gebiet tätig gewesen sind, als die wahrscheinlichste bezeichnet worden.

Unter Zugrundelegung dieser Formel käme der α-Tanacetketon-säure (I.) und der α-Tanacetogendicarbonsäure (II.) folgende Konstitution zu:

I. 

II. 

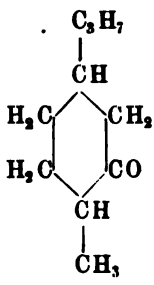
welche in demselben Maße zuverlässig sind, wie die obige des Thujons.

Beim Erhitzen des Thujons im Rohr auf 280° hatte Semmler[5]) ein damit isomeres Keton, das Carvotanaceton, $C_{10}H_{16}O$, erhalten. Dieses ist ungesättigt und enthält den Sechsring, da es durch Reduktion in das Tetrahydrocarvon übergeht, welches die unten dargestellte

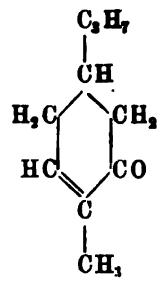
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2311 (1898). — [2]) Ibid. **33**, 275, 2459 (1900). — [3]) Loc. cit. — [4]) Ibid. **33**, 3118 (1900); **34**, 2276 (1901). — [5]) Ibid. **27**, 895 (1904).

Konstitution I. hat[1]); ferner wird jenes durch Oxydation in Isopropylbernsteinsäure und Brenztraubensäure aufgespalten. Diesem Verhalten entspricht die Formel II. für das Carvotanaceton:

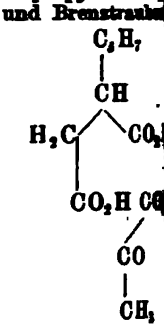
I. Tetrahydrocarvon



II. Carvotanaceton



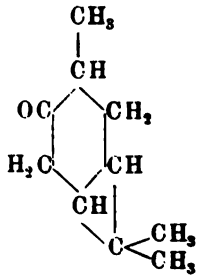
Isopropylbernsteinsäure und Brenztraubensäure



Daß die Atomanordnung des Cymols bzw. Carvacrols auch im Thujon tatsächlich vorhanden ist, wurde von Wallach noch dadurch bestätigt, daß es ihm gelang, das Thujon durch Behandlung mit Phosphorchlorid in Carvacrol[2]) und durch Erhitzen des mit trockener Chlorwasserstoffsäure gesättigten Thujons bei 200° in Cymol überzuführen[3]).

Durch die von Semmler angenommene Kombination eines Trimethylenringes mit dem Hexamethylenring wäre das abnorme Lichtbrechungsvermögen der Körper der Thujonreihe, worauf Brühl[4]), Tschugaeff[5]) hingewiesen haben, erklärlich. Das gefundene molekulare Brechungsvermögen zeigt sich nämlich im Mittel um 0,66 Einheiten größer als das berechnete.

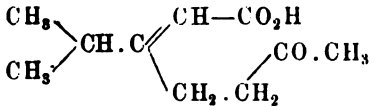
Nachdem sich Fromm[6]) dafür ausgesprochen hatte, daß die Tanacetogendicarbonsäure den Vierring enthält, und Kondakow[7]) für Thujon die Formel



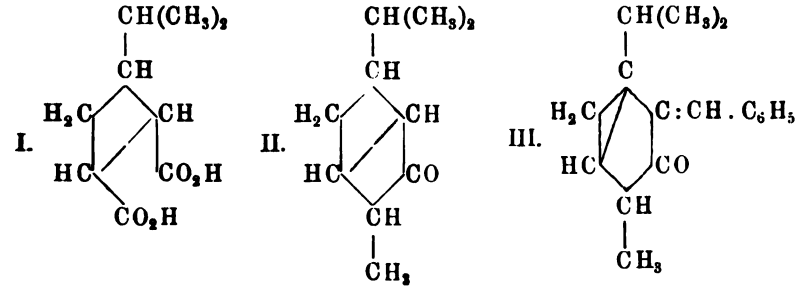
in Erwägung gebracht hatte, ging Semmler[8]) nochmals auf die Konstitution des Thujons ein. Die Formel von Kondakow würde leicht

[1]) Tiemann und Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, (1895). [2]) Ann. Chem. Pharm. 286, 108 (1895). — [3]) Ibid. 323, 372 (1902). [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1222 (1899). — [5]) Ibid. 33, 3125 (1900). [6]) Ibid. 33, 1191 (1900). — [7]) Chem.-Ztg. 26, 720 (1902). — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 4367 (1902).

enge Beziehung zum Caron stellen, welches indes ein viel höheres Molekulargewicht besitzt. Ferner wäre die Umwandlung des Thujons in Carvotanaceton (s. oben), sowie der α-Tanacetketonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, in β-Tanacetketonsäure

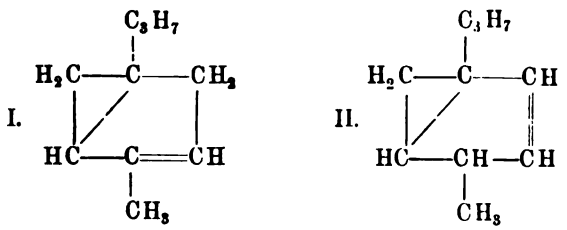


ohne Annahme weitgehender Wanderungen von Äthylenbindungen schwer verständlich. Fromm[1]) hatte dagegen die Formel I. für Tanacetogendicarbonsäure angenommen, woraus sich für Thujon (Tanaceton) die Formel II. herleiten läßt:



Semmler zeigte nun, daß das Thujon mit Benzaldehyd eine Benzylidenverbindung (Formel III.) liefert, deren Bildung mit der Formel II. unvereinbar ist, dagegen bei der Annahme seiner späteren Formel verständlich wird.

Über das eingangs erwähnte Thujen hat Tschugaeff später[2]) folgendes mitgeteilt: Durch Erhitzen verschiedener Anteile des Thujylxanthogenates entstehen zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe, α-Thujen und β-Thujen, von denen letzteres fest ist. Da α-Thujen mit Bromwasserstoff-Eisessig das Dihydrobromid des Dipentens liefert, gab ihm Tschugaeff die Konstitution I. Dem β-Thujen, woraus kein festes Dibromid erhalten werden konnte, wurde dagegen die Formel II. beigelegt:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1191 (1900). — [2]) Ibid. 34, 2279 (1901); 37, 1481 (1904).

6. Sabinen.

Aus dem Sadebaumöl (Oleum Sabinae), welches nach frühe Untersuchungen Pinen[1]) und Cadinen[2]) enthält, isolierte From den Essigester eines ungesättigten Alkohols, $C_{10}H_{15}.OH$, des Sabinol Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstand in quantitati Ausbeute die α-Tanacetogendicarbonsäure, $C_9H_{14}O_4$, welche Semm durch Oxydation der Tanacetketonsäure (S. 189) aus Thujon oder Ta ceton erhalten hatte (S. 142). Dadurch war der Nachweis gebracht, Sabinol und Thujon nahe verwandt sind.

Um die Konstitution des Sabinols weiter zu ermitteln, oxydi es Semmler[3]) vorsichtig mit Kaliumpermanganat und erhielt als ein Produkt das Sabinolglycerin, $C_{10}H_{18}O_3$:

$$C_5H_{13}(OH)\begin{cases}CH\\ \|\\ CH\end{cases} + H_2O + O = C_8H_{13}(OH)\begin{cases}CH.OH\\ |\\ CH.OH\end{cases}$$

Daraus folgt, daß das Sabinol eine doppelte Bindung enthält. Sabinolglycerin ging ferner, mit Spuren von Säuren behandelt, Cuminalkohol über:

$$C_{10}H_{18}O_3 = 2\,H_2O + C_{10}H_{14}O,$$

woraus hervorgeht, daß jenes ein Hydroxyl in der einen Methylgru enthält. Mit Natrium und Amylalkohol verwandelt sich Sabinol Tanacetyl- oder Thujylalkohol:

$$C_{10}H_{15}.OH + 2\,H = C_{10}H_{17}.OH,$$

welchen Semmler früher durch Reduktion des Thujons (S. 143) erhal hatte. Beim Kochen der alkoholischen Lösung des Sabinols mit eini Tropfen Schwefelsäure entsteht Cymol:

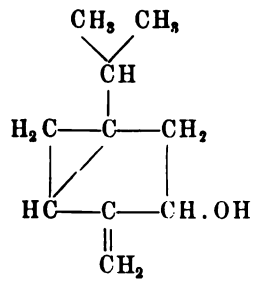
$$C_{10}H_{16}O = H_2O + C_{10}H_{14},$$

und beim Kochen mit Zinkstaub wird es in Thujon oder Tanace verwandelt.

Sabinol enthält somit, wie schon hervorgehoben, eine dopp Bindung, und diese ist nicht an der Ringbindung beteiligt, sond vermittelt die Bindung einer Methylengruppe mit einem Ringkohl stoffatom. Die zehn Kohlenstoffatome des Sabinolkernes und der Sau stoff müssen ferner dieselbe Anordnung haben, wie im Thujon o Tanaceton. Unter Anwendung seiner Thujonformel (S. 189) Semmler dem Sabinol die Konstitution:

---

[1]) Levy, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 3206 (1885). — [2]) Walla Ann. Chem. Pharm. 238, 82 (1887). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2025 (1898). — [4]) Vgl. Schimmel & Co., Geschäftsbericht, Okt., 1895. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1459 (1900).



Durch fraktionierte Destillation der Terpenfraktion des Sabinenöls isolierte Semmler einen Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 162 bis 166°, $C_{10}H_{16}$, welchen er Sabinen nannte. Derselbe nimmt nur zwei Bromatome auf, unter Bildung eines öligen Dibromids; mit Kaliumpermanganat vorsichtig behandelt, entsteht der Sabinenglykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$. Die wässerige Lösung dieses Körpers trübt sich beim Erwärmen mit wenig Säure unter Bildung von Dihydrocuminalkohol, $C_{10}H_{16}.OH$, welcher durch Oxydation mit Chromsäure Cuminalkohol und Cuminaldehyd liefert. Im Sabinenglykol ist daher die eine Hydroxylgruppe am Methyl in der Seitenkette enthalten; im Sabinen liegt also auch (vgl. oben über Sabinol) die doppelte Bindung zwischen einem Kernatom und einer Methylengruppe vor. Dieser Kohlenwasserstoff gehört demnach sicher zu der Pseudoklasse der Terpene (S. 111).

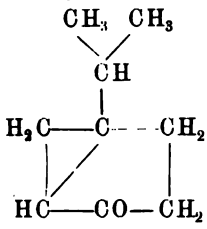
Bei der Oxydation des Sabinens mit Kaliumpermanganat entsteht als Nebenprodukt eine Säure, $C_{10}H_{16}O_3$, die Sabinensäure, welche eine α-Oxysäure ist, da sie mit Bleisuperoxyd in ein Keton, $C_9H_{14}O$, das Sabinenketon, übergeht. Beim Destillieren der Sabinensäure im Vakuum findet Wasser- und zum Teil auch Wasserstoffabspaltung statt, unter Bildung von Cuminsäure:

$$C_{10}H_{16}O_3 = H_2O + C_{10}H_{12}O_2 + H_2.$$

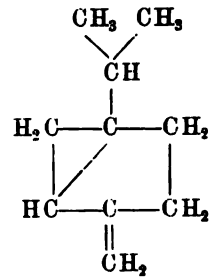
Aus dem Verhalten des Sabinens geht hervor, daß es zu den bicyklischen Terpenen zu rechnen ist. Aus der leichten Bildung von Cymolderivaten folgt, daß es einen Sechsring enthält, worin eine Isopropyl- und Methylengruppe in p-Stellung vorhanden sind. Die Lage der Brückenbindung wurde von Semmler durch Oxydation des erwähnten Sabinenketons ermittelt[1]). Es geht durch Einwirkung alkalischer Bromlösung in die Tanacetondicarbonsäure, $C_9H_{14}O_4$, über, welche Semmler, vom Thujon ausgehend, früher erhalten hatte. Daraus folgen, unter Annahme der früher erwähnten Thujonformel von Semmler, für Sabinenketon und Sabinen die Formeln:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2045 (1892).

Sabinenketon



Sabinen

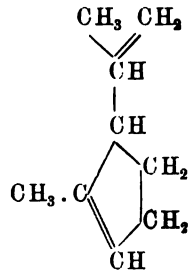


Wenn sich die Formel des Thujons bewahrheiten wird, so sind auch diese Ausdrücke als definitiv zu betrachten.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol geht Sabinenketon in den entsprechenden Sabinenalkohol, $C_9H_{15}.OH$, über. Durch Semicarbazon wird das Keton eigentümlicher Weise zu einem homologen Terpen, C_9H_{14}, mit zwei Doppelbindungen, reduziert:

$$C_9H_{14}O + 2H = C_9H_{14} + H_2O.$$

In diesem Kohlenwasserstoff kann der frühere Sechsring nicht vorhanden sein. Semmler gibt ihm vorläufig die Formel



welche natürlich noch einer experimentellen Bestätigung bedarf.

11. Die neueren Arbeiten über die Konstitution des Camphers.

1. Einleitung.

Die Kenntnis der inneren Zusammensetzung des gewöhnlichen oder Japancamphers, $C_{10}H_{16}O$, hängt mit unserer Auffassung über die in dem vorangehenden Kapitel behandelten bicyklischen Terpene Camphen, Bornylen und Pinen am engsten zusammen. Diese Frage war während der letzten 30 Jahre der Gegenstand fleißiger Forschung. Sie gehörte aber zu den schwierigsten Problemen der organischen Chemie und kann erst in der letzten Zeit als gelöst bezeichnet werden. Es sind eine ungewöhnlich große Anzahl von Campherformeln, bis jetzt nicht weniger als 33, aufgestellt worden. Durch die jenem Problem gewidmeten zahlreichen Untersuchungen wurde der Chemie der alicyklischen

erbindungen eine Fülle von neuen Tatsachen zugeführt. Aus allen esen Gründen ist es angezeigt, den wesentlichsten Ergebnissen dieser orschungen ein eigenes Kapitel zu widmen. Betreffs der älteren Geschichte des Camphers wird auf die kurze Zusammenstellung S. 9 ff. erwiesen.

In den Bestrebungen, einen geeigneten Ausdruck für die Konstitution des Camphers aufzufinden, lassen sich zwei Perioden unterscheiden. Die erste fängt mit dem Jahre 1870 an, als V. Meyer[1]) die ste Formel für Campher und sein wichtigstes Derivat, die Campherure, aufstellte, und geht bis zum Jahre 1893, dem Zeitpunkte, als redt[2]) die Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, ein neben Camphersäure entstehendes Oxydationsprodukt, als $\alpha\alpha\beta$-Trimethyltricarballylsäure erannte. Seit dem Jahre 1893 wurden noch verschiedene Formeln aufstellt, welche auf die Konstitution der Camphoronsäure Bezug nahmen; ese gehören der zweiten Periode an.

Die älteren Campherformeln zielten meistens darauf hin, die Beziehungen des Camphers zum p-Cymol und dessen Oxyderivat, arvacrol, zu ermitteln, welche durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd (Dumas) und anderer wasserabspaltenden Mittel bzw. von Jod laus, Schweitzer, Delalande) daraus entstehen. Dabei wurde m Umstande nicht genügend Rechnung getragen, daß die Einwirkung n wasserabspaltenden Mitteln bzw. von Jod bei einer ziemlich hohen mperatur stattfindet, welche schon an und für sich Umlagerungen herbeiführt haben müßte, auch ohne Rücksicht auf die umlagernden Einrkungen, welche die angewandten Agentien sonst herbeiführen konnten. ttig, Köbrick und Jilke[3]) hatten schon 1869 nachgewiesen, daß lorzink bei genügend hoher Temperatur zwar p-Cymol aus dem mpher erzeugt, daß aber außerdem noch vier andere Kohlenwasserffe: Toluol, Xylol, Pseudocumol und Laurol ($C_{11}H_{16}$), in so ansehnlicher enge auftreten, daß man nicht berechtigt ist, sie als untergeordnete Nebenprodukte anzusehen. Spätere Untersuchungen igten, daß Chlorzink bei möglichst niedriger Temperatur kein p-Cymol, gegen als Hauptprodukte m-Cymol und a-Äthyl-o-xylol, neben a-Tetrathylbenzol und einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ (Armstrong und iller[4]) erzeugt. Phosphorpentoxyd liefert zwar viel p-Cymol, aber benbei in kleineren Mengen m-Cymol, a-Tetramethylbenzol und Den, $C_{10}H_{20}$. Mit Phosphorpentasulfid entstehen, außer p-Cymol, in mhafter Menge m-Cymol und wenig Tetramethylbenzol. Jod liefert ben Carvacrol a-Äthyl-o-xylol, a-Tetramethylbenzol und einen Kohlenasserstoff, $C_{10}H_{20}$.

Es handelt sich daher bei den genannten Reaktionen um Eingriffe,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 121 (1870). — [2]) Ibid. 26, 3047 (1893). [3]) Ann. Chem. Pharm. 145, 129 (1869). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2255 (1883); vgl. Armstrong und Easkell, ibid. 11, 151 (1878).

welche die Kohlenstoffbindung im Campherkern verschiedenartig a
zieren.

Die Umwandlung des Camphers in Verbindungen der Terpen
und umgekehrt ist für die Aufstellung einiger anderer, ält
Campherformeln bestimmend gewesen. Dahin gehören die Umwandl
des dem Campher entsprechenden sekundären Alkohols, des Born
in Camphen:

Borneol Camphen

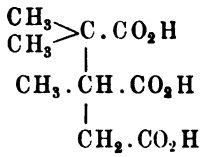
$$C_{10}H_{17}.OH = H_2O + C_{10}H_{16},$$

ferner die Umwandlung des Pinenhydrochlorids (S. 11) in dens
Kohlenwasserstoff:

$$C_{10}H_{17}Cl - HCl = C_{10}H_{16},$$

sowie die oxydative Rückverwandlung des Camphens in Campher
mittelst Platinschwarz oder Chromsäure. Wie schon früher her
gehoben (S. 152 ff.), enthält Camphen nicht dasselbe Kohlenstoffsk
wie der Campher, weshalb die auf diesen Reaktionen beruhenden S
kulationen irre führen mußten.

Wir verzichten auf die Aufzählung der älteren Formeln, in
wir auf geeignete, in der Literatur vorfindliche Zusammenstellun
über diesen Gegenstand verweisen[1]). Unter den neueren sollen
einige wenige Strukturformeln berücksichtigt werden, welche die Bildu
möglichkeit der Camphoronsäure



berücksichtigen oder sonst in der Literatur viel diskutiert worden
(vgl. weiter unten S. 209 ff.).

2. Für die Konstitutionsbestimmung des Camphers verwe bare Forschungsresultate.

Unter den vielen Umwandlungsreaktionen des Camphers
seiner wichtigsten Derivate gibt es einige, aus denen Schlüsse
den Bau des Camphermoleküles gezogen werden können. Sie
laufen teils bei gewöhnlicher, teils bei kaum erhöhter Temperatur
unter Anwendung von Reagenzien, die nach allgemeiner Erfahr
keine Umlagerungen hervorrufen. Ferner sind sie, sofern sie nicht
anderen Gruppen erprobt sind, meistens auf dem Wege der Synth
kontrolliert worden. Die darauf beruhenden Erfahrungen liefern
willkommenes Material, die Frage über die Konstitution des Camph

[1]) Vgl. Aschans Monographie „Die Konstitution des Camph
und seiner wichtigsten Derivate". 1903 (Friedr. Vieweg u. S
Braunschweig).

zu entscheiden. Sie sind in den folgenden zwölf Sätzen zusammengefaßt.

I. Der Campher ist ein Keton.

Der Campher bildet ein Oxim (Nägeli[1]), $C_{10}H_{16}:NOH$, ein Bromphenylhydrazon, $C_{10}H_{16}:N.NH.C_6H_4Br$, und ein Semicarbazon (Tiemann[2]), $C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. Bei der Reduktion wird ein sekundärer Alkohol, das Borneol, $C_{10}H_{17}.OH$, gebildet, aus welchem der Campher durch Oxydation wieder entsteht (Berthelot, Baubigny). Wird die Reduktion in feuchter Ätherlösung vorgenommen, so entsteht neben dem Alkohol das Pinakon des Camphers (Beckmann[3]). Mit Ammoniumformiat erhitzt, geht letzterer in eine Base, das Bornylamin, über:

$$C_9H_{16}:CO + NH_4.O.CO.H = C_9H_{16}:CH.NH_2 + CO_2 + H_2O,$$

welches auch durch Reduktion des Campheroxims gebildet wird[4]).

II. Der Campher enthält die Gruppe $-CH_2.CO-$.

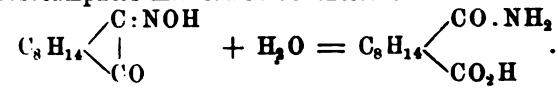
Die Oxydation mit Salpetersäure führt zur Camphersäure, welche eine zweibasische Säure ist, von der Formel $C_8H_{14}(CO_2H)_2$. Die Säure gibt nämlich zwei Reihen von sauren Estern, $C_8H_{14}(CO_2H)(CO_2R)$. (Brühl[5]), die allo- und ortho-Ester. Die den beiden Estern entsprechenden Halbamide, $C_8H_{14}(CO_2H)(CO.NH_2)$, lassen sich durch die Reaktion von Hofmann in zwei Aminosäuren, $C_8H_{14}(CO_2H)(NH_2)$, überführen, welche bei der Einwirkung von salpetriger Säure teils in zwei Oxysäuren, $C_8H_{14}(CO_2H)(OH)$, teils in zwei ungesättigte Säuren, $C_8H_{13}.CO_2H$, übergehen; sie enthalten daher je ein ursprüngliches Carboxyl der Camphersäure (Noyes[6]). Die Ester dieser ungesättigten Carbonsäuren entstehen auch durch Elektrolyse der Natriumsalze der beiden sauren Camphersäureester (Walker[7]). Jedem der beiden sauren Ester entspricht daher eine Reihe von Camphersäurederivaten, welche das ursprüngliche Carboxyl der sauren Ester enthalten. Zu diesen Derivaten kommen noch die zwei Camphernitrilsäuren, $C_8H_{14}(CN).CO_2H$, welche nach Hoogewerff und van Dorp[8]) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die beiden oben erwähnten Campheraminsäuren entstehen:

Campheraminsäuren — Isoimidchloride — Camphernitrilsäuren

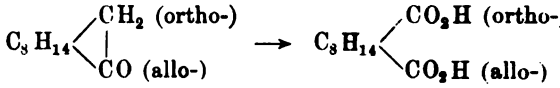
$$C_8H_{14}\begin{matrix}CO.NH_2\\CO_2H\end{matrix} \xrightarrow{CH_3.COCl} C_8H_{14}\begin{matrix}C:NH.HCl\\O\\CO\end{matrix} \longrightarrow C_8H_{14}\begin{matrix}CN\\CO_2H\end{matrix}.$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 497 (1883). — [2]) Ibid. **28**, 2191 (1895). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **292**, 1 (1896). — [4]) Leuckart und Bach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 104 (1887). — [5]) Ibid. **24**, 3408 (1891); **25**, 1796 (1892); **26**, 284, 1097 (1893). — [6]) Ibid. **27**, 917 (1894); **28**, 547 (1895). — [7]) Journ. Chem. Soc. **63**, 495 (1893); **67**, 337 (1895); **69**, 748 (1896); **77**, 374 (1900). — [8]) Chem. Zentralbl. 1896, I, S. 155.

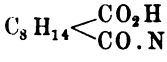
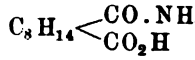
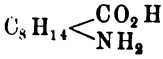
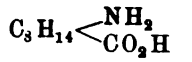
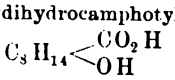
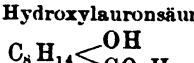
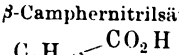
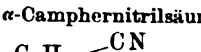
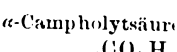
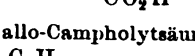
Die Konstitution dieser Verbindungen läßt sich aus der von (und Leonardi[1]) beobachteten Verwandlung des Isonitrosocam in α-Camphernitrilsäure, sowie aus dem Nachweis Claisens Manasses[2]) herleiten, daß die α-Campheraminsäure auch durch K des Isonitrosocamphers mit Salzsäure entsteht:



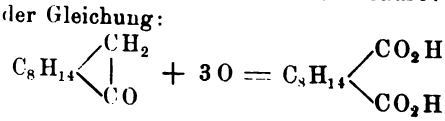
Daraus geht hervor, daß das Carboxyl der α-Campheramin der Carbonylgruppe entspricht[3]). Von den ursprünglichen, i Camphersäure vorhanden gewesenen Carboxylen wird jenes al ortho-, das andere als das allo-Carboxyl bezeichnet, gemäß Schema:



Je nachdem die oben genannten Derivate das ortho- oder Carboxyl enthalten, werden sie der ortho- oder allo-Reihe zugere wie folgende Zusammenstellung zeigt:

ortho-Reihe.	allo-Reihe.
β-Campheraminsäure	α-Campheraminsäure
	
Aminodihydrocampholytsäure	Aminolauronsäure
	
Oxydihydrocamphotylsäure	Hydroxylauronsäure
	
β-Camphernitrilsäure	α-Camphernitrilsäure
	
α-Campholytsäure	allo-Campholytsäure
	

Da die letzten Glieder dieser Reihen beide noch Carboxyle halten, ist die Camphersäure eine zweibasische Säure, welche aus Campher nach der Gleichung:



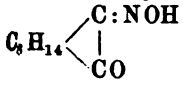
entsteht.

Die Carbonylgruppe im Campher ist mit einer Methylengr

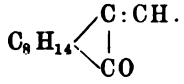
[1]) Gazz. chim. Ital. 1896, I, S. 405; vgl. Angeli, ibid. 1893, I, S — [2]) Ann. Chem. Pharm. 274, 71 (1893). — [3]) Noyes, loc. cit.

rekt verbunden. Dies zeigt die Bildung des Isonitrosocamphers (Claisen und Manasse[1]), des Oxymethylencamphers[2]) (Claisen, Bishop und Sinclair), sowie der Körper vom Typus des Benzylidencamphers, welche bei allen organischen Stoffen mit der Gruppierung $-CH_2.CO.C-$ entstehen:

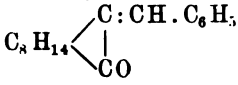
Isonitrosocampher



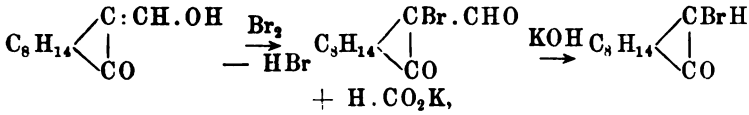
Oxymethylencampher



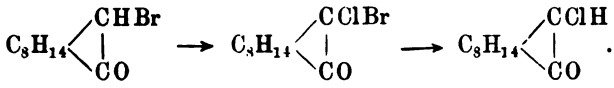
Benzylidencampher



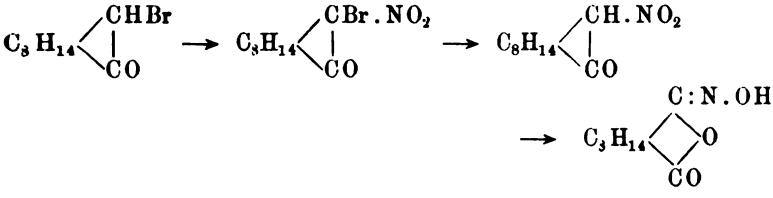
Der α-Bromcampher, welcher das Halogenatom an dem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom enthält, da er aus dem Oxymethylencampher durch folgende Reaktionen darstellbar ist[3]):



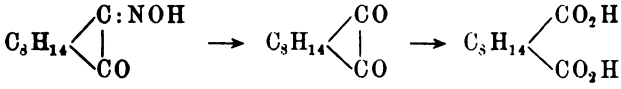
gibt bei der Chlorierung zwei stereomere Chlorbromcampher, welche mit alkoholischem Kali in den durch Chlorieren des Camphers direkt entstehenden α-Chlorcampher übergehen (Lowry[4]):



Ferner werden die α-Halogencampher durch Salpetersäure in Halogennitrocampher verwandelt. Diese werden durch Alkalien zum Nitrocampher reduziert, in welchem die Nitrogruppe die α-Stellung einnimmt, da derselbe durch Säuren in das Oxim des Camphersäureanhydrids umgelagert wird (Lowry[5]):



Der Isonitrosocampher geht durch Abspaltung der Isonitrosogruppe in Campherchinon über, welches sehr leicht zu Camphersäure oxydiert wird (Claisen und Manasse):



[1]) Ann. Chem. Pharm. **274**, 79 (1893). — [2]) Ibid. **284**, 314 (1895). — [3]) Claisen, Untersuchungen über die Oxymethylenderivate der Ketone, Festschrift, Leipzig 1894, S. 25; Brühl und Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2398 (1894). — [4]) Journ. chem. Soc. **73**, 569 (1898). — [5]) Ibid. **73**, 986 (1898).

Das Campherchinon zeigt die Eigenschaften eines α-Dike... woraus hervorgeht, daß die Bindung zwischen zwei benachbar... Kohlenstoffatomen gesprengt wird, wenn der Campher in die Campher... säure verwandelt wird. Wie **Manasse**[1]) gezeigt hat, läßt sich d... Chinon successive zu einem Oxyalkohol, $C_8H_{14}\begin{cases}\text{CH.OH}\\|\\\text{CO}\end{cases}$, den α-Oxy... campher, und einem Glykol, dem wahren **Campherglykol**, reduzier... Da beide durch Oxydation in Campherchinon, und andererseits der Ox... campher durch Natriumamalgam und der Campherglykol durch he... verdünnte Salzsäure in Campher übergehen:

Zwischenprodukt

$$C_8H_{14}\begin{cases}\text{CH.OH}\\|\\\text{CO}\end{cases} \xrightarrow{+\,2H} C_8H_{14}\begin{cases}\text{CH}_2\\|\\\text{CO}\end{cases} \xleftarrow{-\,H_2O} C_8H_{14}\begin{cases}\text{CH}\\\|\\\text{C.OH}\end{cases} \xleftarrow{} C_8H_{14}\begin{cases}\text{CH.OH}\\|\\\text{CH.OH}\end{cases}$$

so führen auch diese Beobachtungen zu dem Schluß, daß die Grup... —CH_2.CO— im Campher vorhanden ist.

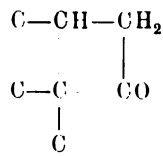
III. Der Campher und die Camphersäure sind gesättigte Verbindungen.

Aus Untersuchungen über das Brechungsvermögen dieser Kör... haben **Kanonnikow**[2]) und **Brühl**[3]) den Schluß gezogen, daß in keine... von beiden eine Doppelbindung vorhanden ist. Letzterer hat auß... dem gezeigt, daß weder die neutralen Ester noch das Anhydrid d... Camphersäure Additionsprodukte mit Brom geben.

Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Camphers u... der Camphersäure läßt sich aus dem vorigen ohne weiteres folgend... schließen:

IV. Der Campher enthält ein bicyklisches, die Campher... säure ein monocyklisches Ringsystem.

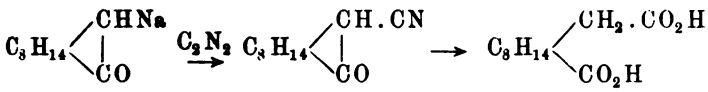
V. Der Campher enthält die Gruppierung



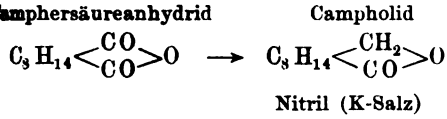
Wenn Cyangas auf frisch bereiteten Natriumcampher einwirkt,...

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 659 (1897); **35**, 3811 (1902). — [2]) Journ. prakt. Chem. [2] **32**, 503 (1885). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. G... **24**, 3701 (1891).

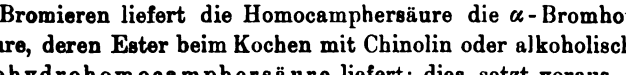
[illegible]steht der Cyancampher (Haller[1]), welcher sich weiter zu der sogenannten Homocamphersäure verseifen läßt[2]):



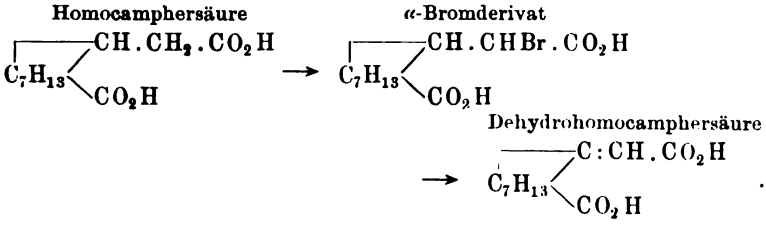
Daß dieser Säure die angegebene Konstitution zukommt, geht aus [illegible]rer Bildung aus dem Campholid hervor, einem dem Phtalid entsprechenden Reduktionsprodukt des Camphersäureanhydrids (Haller und Blanc[3]):



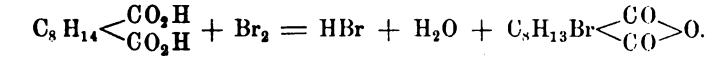
sowie daraus, daß rechtsdrehender Campher bei der trockenen Destillation des homocamphersauren Calciums zurückgebildet wird (Haller[4]); Bredt und Rosenberg[5]):



Beim Bromieren liefert die Homocamphersäure die α-Bromhomocamphersäure, deren Ester beim Kochen mit Chinolin oder alkoholischem Kali die Dehydrohomocamphersäure liefert; dies setzt voraus, daß die Homocamphersäure ein weiteres Wasserstoffatom in der β-Stellung enthält:



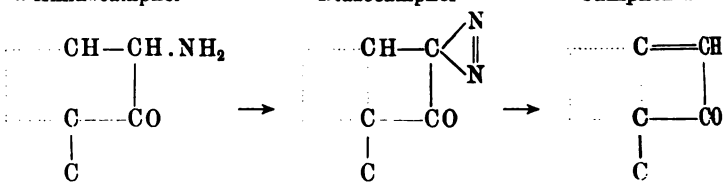
Dieses Wasserstoffatom ist auch in der Camphersäure vorhanden. Beim Bromieren der letzteren gelingt es nur, ein einziges Bromatom einzuführen[6]), und das Produkt stellt das längst bekannte Bromcamphersäureanhydrid dar:



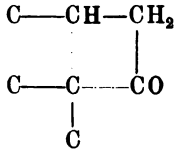
[1]) Dissert., Nancy 1879. — [2]) Compt. rend. **109**, 68, 112 (1889); **122**, 446 (1896). — [3]) Ibid. **130**, 376 (1900). — [4]) Compt. rend. **122**, 446 (1896). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **289**, 1 (1896). — [6]) Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1640 (1893).

Folglich enthält die Camphersäure nur ein α-ständiges Wasserstoffatom, und das andere carboxyltragende Kohlenstoffatom muß in ihr quaternär sein. Daß jenes Wasserstoffatom der Methylengruppe im Campher benachbart ist, geht aus den Versuchen Angelis[1]) hervor. Der aus Isonitrosocampher entstehende α-Aminocampher wird durch salpetrige Säure in Diazocampher, ein dem Diazoessigester entsprechender Körper, übergeführt, welcher beim Erhitzen in Stickstoff und ein ungesättigtes Keton, das Camphenon, zerfällt:

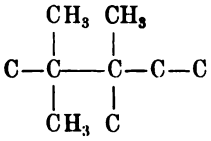
α-Aminocampher → Diazocampher → Camphenon



Die Bildung des Camphenons ist nur möglich, wenn der Methylengruppe ein benachbartes Wasserstoffatom zur Verfügung steht. Folglich enthält der Campher die Atomgruppe:

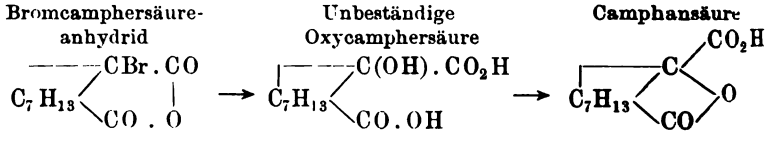


VI. Der Campher enthält die Gruppierung



Bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure entsteht als niemals fehlendes Produkt die Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$. Sie wird auch erhalten bei der Oxydation der Camphersäure[2]) und der Camphansäure[3]), einer Laktonsäure, welche durch Einwirkung von Wasser oder Alkalien auf Bromcamphersäureanhydrid (s. oben) gebildet wird:

Bromcamphersäure-anhydrid → Unbeständige Oxycamphersäure → Camphansäure



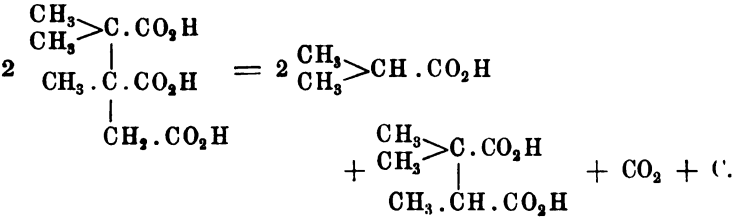
Da die Camphansäure auch unter den Produkten der Einwirkung

[1]) Gazz. chim. Ital. **24**, II, 44, 317 (1894); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, Ref. 590 (1894). — [2]) Kachler, Ann. Chem. Pharm. **159**, 302 (1871). — [3]) Bredt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2989 (1885).

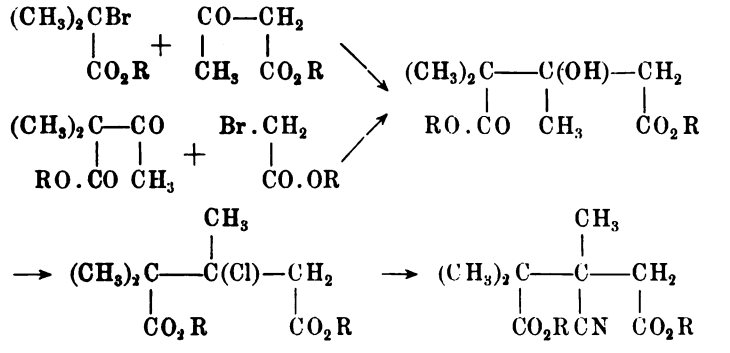
[redacted] Salpetersäure auf Camphersäure vorkommt[1]), so bildet die Camphoronsäure, welche noch neun der Kohlenstoffatome des ursprünglichen Camphergerüstes enthält, das letzte Glied der folgenden genetisch verknüpften Oxydationsprodukte:

Campher	$C_{10}H_{16}O$
Camphersäure	$C_{10}H_{16}O_4$
Camphansäure	$C_{10}H_{14}O_4$
Camphoronsäure	$C_9H_{14}O_6$.

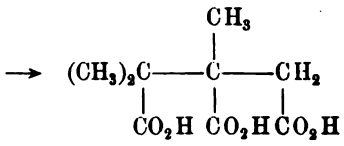
Nach Bredt[2]) ist die Camphoronsäure eine dreibasische aliphatische Carbonsäure. Da sie bei der trockenen Destillation in Isobuttersäure, Trimethylbernsteinsäure, Kohlendioxyd und Kohle zerfällt, so nahm Bredt[3]) 1893 für dieselbe die Konstitution einer $\alpha\alpha\beta$-Trimethyltricarballylsäure an und formulierte die Spaltung in folgender Weise:



Die Richtigkeit dieser Formel wurde kurz darauf von Perkin jun. und Thorpe[4]) durch die Synthese der Camphoronsäure bewiesen. Durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Acetessigester und α-Bromisobuttersäureester (I.) oder von Dimethylacetessigester und Monobromessigester (II.), erhielten sie β-Oxytrimethylglutarsäureester, worin das Hydroxyl successive gegen Chlor und Cyan vertauscht wurde. Bei der Verseifung entstand schließlich eine Säure

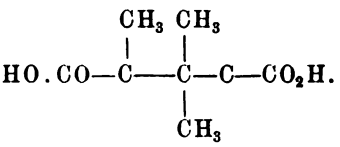


[1]) Rend. Acc. Lincei 1893, II., S. 240. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **229**, 1 (1884). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 3047 (1893); Ann. Chem. Pharm. **292**, 121 (1896). — [4]) Journ. chem. Soc. **71**, 1169 (1897).

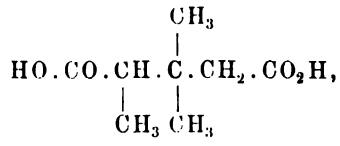


welche sich mit der von Aschan[1]) durch Zusammenmischen gleicher Teile l- und d-Camphoronsäure dargestellten racemischen Camphoronsäure identisch zeigte. Da es ziemlich unwahrscheinlich ist, daß Methylgruppen durch einen oxydativen Prozeß entstehen, so sind die drei Methylgruppen auch im Campher vorhanden, und damit ist der Satz VI bewiesen.

VII. Die Camphersäure enthält die Atomanordnung der α-Methyl-β-dimethylglutarsäure



Dieser Satz ist aus den Arbeiten Balbianos über die Einwirkung von Kaliumpermanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur auf Camphersäure[2]) hervorgegangen. Neben kleineren Mengen von Camphansäure, Camphoronsäure und Trimethylbernsteinsäure entstehen als Hauptprodukte in molekularen Mengen Oxalsäure und eine zweibasische Säure, $C_8H_{12}O_5$, welche unter dem Namen „Balbianosche Säure" bekannt ist. Beim Erhitzen für sich[3]) oder mit Bromwasserstoffsäure liefert sie Trimethylbernsteinsäure; Jodwasserstoffsäure reduziert sie unter anderen zu einer Säure $C_8H_{14}O_4$. Letztere wurde, da sie bei der Oxydation Trimethylbernsteinsäure gibt, von Balbiano als $\alpha\beta\beta$-Trimethylglutarsäure angesprochen:

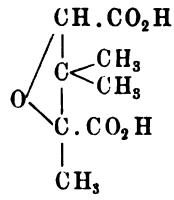


welche Konstitution von Perkin jun. und Thorpe[4]) durch die Synthese bestätigt wurde.

Balbiano gelangte für seine Säure $C_8H_{12}O_5$ zu der Formel einer Oxydsäure:

---

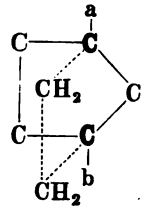
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 16 (1895). — [2]) Ibid. **30**, 1901 (1897); **32**, 1917 (1899); Gazz. chim. Ital. **29**, II, 490 (1899); **32**, I, 485 (1902). — [3]) Mahla und Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2151 (1895). — [4]) Journ. chem. Soc. **75**, 61 (1899).



uf eine längere Beweisführung gestützt, auf welche wir nur hinweisen, t er außerdem die Ansicht ausgesprochen, daß die Carboxyle dieser ure den Carboxylen der ursprünglichen Camphersäure entsprechen [1]).

VIII. Der Campher und die Camphersäure enthalten, bei Unsymmetrie des Moleküles, zwei asymmetrische Systeme im Sinne van 't Hoff-Le Bel.

Durch eine vergleichende Untersuchung über die isomeren Camphersäuren, welche damals in einer Anzahl von 13 bekannt waren, zeigte Aschan [2]), daß nur vier aktive Camphersäuren, d- und l-Camphersäure bzw. d- und l-Isocamphersäure, faktisch existieren, welche sich paarweise zu zwei inaktiven Säuren, r-Camphersäure, bzw. r-Isocamphersäure, racemisieren. Folglich enthält die Camphersäure, der konventionellen Anschauung nach, zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Diese sind auch in dem Campher vorhanden; weil sie aber drei verschiedenen Ringelementen angehören und gewissermaßen wie in einer Acetylenverbindung gebunden sind, wie in dem Schema angegeben ist,



so treten trotzdem nur zwei aktive Modifikationen vom Campher auf.

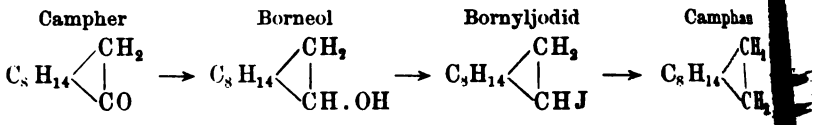
Durch eine längere Beweisführung, worauf wir hier nur verweisen, kam Aschan [3]) ferner zu folgendem Schluß:

IX. Im Molekül der Camphersäure sind die Bedingungen, auf denen ihre optische Aktivität beruht, mit dem Kohlenstoff des ringförmigen Kernes verknüpft.

X. Die Asymmetrie im Camphermolekül wird durch die Carbonylgruppe bedingt. Wird diese in Methylen verwandelt, so verschwindet die Asymmetrie (Aschan [4]).

[1]) Vergleiche Aschan, Die Konstitution des Camphers (bei Friedr. Vieweg u. Sohn 1903), S. 35. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2001 (1894); Acta Soc. Scient. Fennicae Tom. **21**, Nr. 5, p. 1 — 227; Ann. Chem. Pharm. **316**, 196 (1901). — [3]) Acta. Soc. Scient. Fennicae Tom. **21**, Nr. 5, p. 89; Ann. Chem. Pharm. **316**, 212 (1901). — [4]) Ibid. S. 229.

Im Campher läßt sich der Carbonylsauerstoff unter Vermittelung folgender Zwischenstufen gegen Wasserstoff ersetzen:

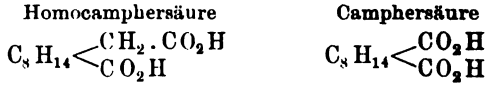


Falls diese Umwandlungen bei niedriger Temperatur und unter Anwendung geeigneter Reagenzien verlaufen, so ist eine sterische Umlagerung nicht zu befürchten. War nun der resultierende Kohlenwasserstoff inaktiv, so müßte der obige Satz richtig sein.

Aschan reduzierte sowohl rechts- wie linksdrehendes Bornyljodid, welche Körper er nach Wagner und Brickner[1]) durch Anlagerung von Jodwasserstoff an d- und l-Pinen bereitet hatte, und zwar unter Bedingungen, welche Umlagerungen sterischer Art ausschlossen. Der in beiden Fällen entstehende identische Kohlenwasserstoff, das Camphan, $C_{10}H_{18}$, zeigte sich inaktiv. Das Camphan ist daher symmetrisch gebaut; folglich können nur diejenigen Formeln für Campher in Betracht kommen, welche zu einem symmetrischen Stammkohlenwasserstoff führen.

XI. Die Camphersäure ist eine ringsubstituierte Glutarsäure.

Die Camphersäure ist entweder eine ringsubstituierte Glutarsäure oder Adipinsäure. Der Campher entsteht nämlich durch trockene Destillation von homocamphersaurem Calcium (S. 201); diese Säure steht zu jener in folgender Beziehung:



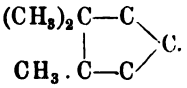
und muß eine ringsubstituierte Adipinsäure oder Pimelinsäure sein, weil nach allgemeiner Erfahrung nur die Säuren der Adipin- bzw. Pimelinsäurereihe zur Ringketonschließung geeignet sind.

Das eminente Bildungsbestreben der Camphansäure[2]), des Laktons der α-Oxycamphersäure, spricht mit großer Wahrscheinlichkeit für die γ-Laktonnatur dieser Säure. Dieser Umstand entscheidet zwischen den beiden Möglichkeiten, daß die Camphersäure entweder eine ringsubstituierte Glutarsäure oder Adipinsäure ist, und zwar zugunsten der Glutarsäurenatur derselben. Eine zweibasische Säure, deren α-Oxyderivat eine γ-Laktonsäure liefert, muß nämlich eine Glutarsäure sein.

XII. Die Camphersäure enthält den 1,1,2-trimethylierten Pentamethylenring:

---

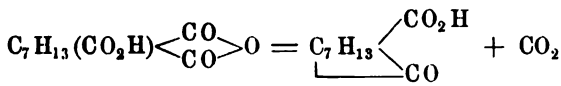
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 2302 (1899). — [2]) Vgl. Auwers und Schnell, ibid. 26, 1517 (1893); Aschan, ibid. 26, 1645 (1893).



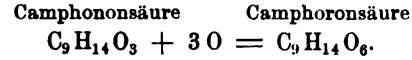
Aus der Bestimmung des Verbrennungswertes der Camphersäure hatte Stohmann[1]) 1892 den Schluß gezogen, daß die Camphersäure sicher kein Tetramethylenderivat ist, sondern entweder eine Penta- oder Hexamethylendicarbonsäure darstellt.

Durch die Untersuchungen von Lapworth[2]) ist nun der Beweis geführt worden, daß die Camphersäure den Fünfring enthält, und zwar in folgender Weise:

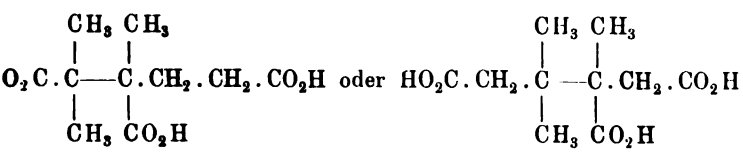
α-Dibromcampher wird bei Gegenwart von Silbernitrat zu einer aliphatischen dreibasischen Säure, der Homocamphoronsäure, $C_7H_{13}(CO_2H)_3$, oxydiert. Wird das Anhydrid dieser Säure auf 200 bis 260° erhitzt, so entsteht die Camphononsäure, $C_9H_{14}O_3$:



eine gesättigte einbasische Säure, in welcher das dritte Sauerstoffatom als Ketonsauerstoff vorhanden ist, da sie ein Hydrazon und ein Semicarbazon liefert. Durch Oxydation geht sie in Camphoronsäure über:



Die Camphononsäure enthält daher, wie diese, drei Methylgruppen und da außerdem ein Kohlenstoffatom als Carboxyl vorhanden ist, so bleiben, unter Berücksichtigung ihrer gesättigten Natur und der Ketogruppe, für den ringförmigen Kern nur fünf Kohlenstoffatome übrig. Diese müssen einen Fünfring darstellen, da die Camphononsäure durch Ringketonsynthese aus der offenkettigen dreibasischen Homocamphoronsäure erhalten worden ist; Ringketone mit weniger als fünf Kohlenstoffatomen sind nämlich nicht darstellbar. Zum gleichen Schlusse gelangt man durch Betrachtung der Konstitution der Homocamphoronsäure, welche, da sie drei Methyle und drei Carboxyle enthält, eine trimethylsubstituierte Adipinsäure sein muß von einer der Formeln:

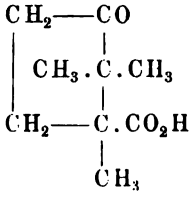


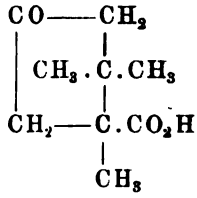
---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **45**, 475 (1892); Ann. Chem. Pharm. **292**, 125 (1896). — [2]) Journ. Chem. Soc. **75**, 986 (1899); **77**, 1070 (1900); On the Constitution of Campher, Vortrag, British Association 1900 (Bradford). Ref. der Versammlung, S. 13, 14, 18 (1900); Chem. News **82**, 197 (1900).

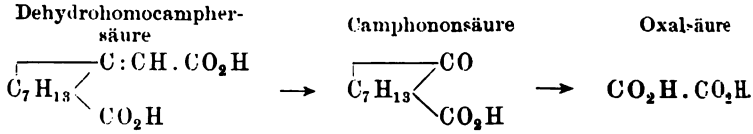
Aus einer Adipinsäure kann aber nur ein Pentamethylenketon entstehen.

Die Camphononsäure muß dann eine der beiden folgenden Formeln haben:

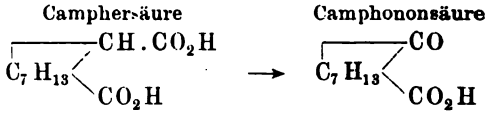
I. 

II. 

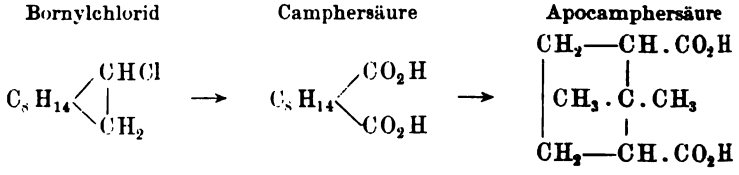
Ferner bildet sich die Camphononsäure, neben Oxalsäure, bei der Oxydation der Dehydrohomocamphersäure (S. 201) mit Kaliumpermanganat:



Daraus geht hervor, daß die Camphononsäure den Ring der Campher-säure enthält. Es ist der Ketonsauerstoff in ihr am selben Kohlenstoffatom vorhanden, welches das eine Carboxyl der Camphersäure bindet:



Auch die Beobachtung von Gardner und Cockburn[1]), daß das Bornylchlorid bei der Oxydation mit Salpetersäure neben Camphersäure die sogenannte Apocamphersäure liefert, deren Konstitution



durch ihre von Komppa[2]) durchgeführte Synthese (S. 156) gesichert ist, führt zu der Erkenntnis, daß in dem Molekül der Camphersäure ein Fünfring vorhanden ist.

---

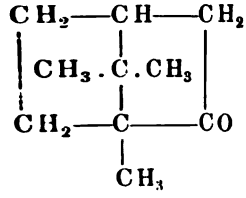
[1]) Journ. chem. Soc. **73**, 278 (1898). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2472 (1901).

Einige wichtigere neuere Campherformeln.

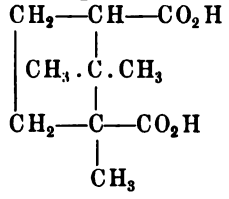
r Feststellung der Konstitution der Camphoronsäure wurden re Campherformeln aufgestellt, welche in der Literatur viel worden sind. Es sind dies die neuere Formel von Bredt, n von Tiemann, von Perkin und von Perkin und t.

e Formel von Bredt. Gestützt auf seine neue Camphoron- l (S. 203), leitete Bredt[1]) im Jahre 1893 die folgenden ir Campher und Camphersäure ab:

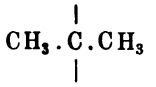
Campher



Camphersäure



Ausdrücke erklären, wie Bredt in mehreren Abhandlungen[2]) hat, in übersichtlicher und meistens eleganter Weise alle gen des Camphers. Sie sind auch die einzigen, welche sich swölf Sätzen des vorigen Kapitels vereinigen lassen. Besonders rzuheben, daß nur die obige Campherformel gemäß Satz X zu einem symmetrischen Camphan, $C_{10}H_{18}$, führt. Wie [1]) hervorgehoben hat, läßt sich unter Berücksichtigung der ion der Camphoronsäure die Einfügung des Restes

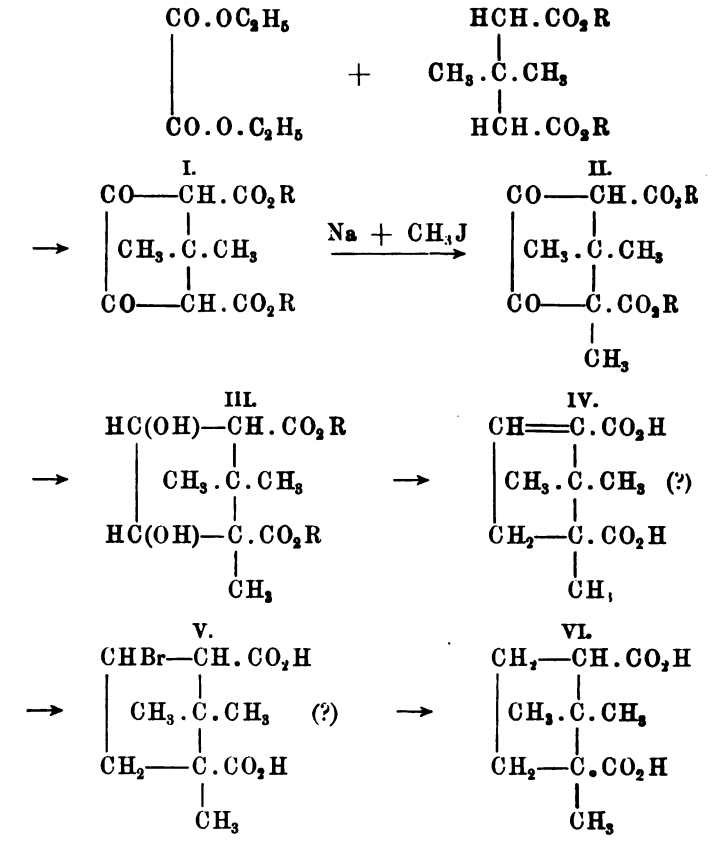


etrischer Lage kaum in anderer Weise denken, wie es Bredt r Formel getan hat.

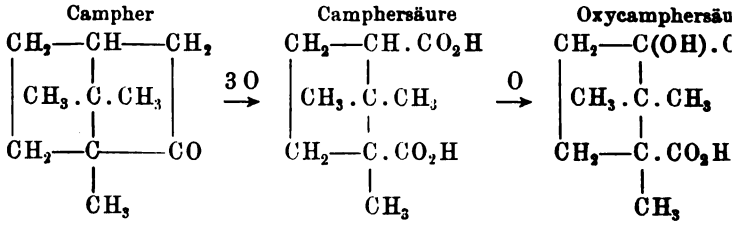
rch die folgende Reihe von Reaktionen hat Komppa[4]) die he Camphersäure synthetisch aufgebaut und dadurch die che Campherformel endgültig bewiesen. Er gelangte durch erung des durch Kondensation von Oxalester mit $\beta\beta$-Dimethyl- ureester entstehenden Diketoapocamphersäureesters (I.) zu dem mphersäureester (II.). Dieser ließ sich, unter gleichzeitiger ng, durch Reduktion mit Natrium im Kohlendioxydstrome zu xycamphersäure (III.) reduzieren, welche beim Kochen mit Jod- toffsäure und Phosphor in die racemische Dehydrocamphersäure

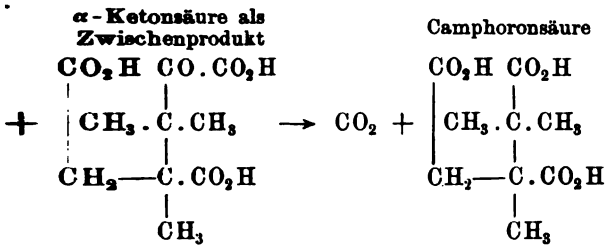
Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 3047 (1893); Ann. Chem. Pharm. **292**, 6. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **299**, 131 (1898); **310**, 112 (1900); **314**, 01); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2092 (1894); **28**, 316 (1895). — Chem. Pharm. **316**, 241 (1901). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1903).

(IV.) verwandelt wurde. Nach Addition von Bromwasserstoff u Reduktion des Additionsproduktes (V.) entstand ein Gemenge Säuren (Mesocamphersäure?), woraus die racemische Camphersäure (isoliert werden konnte. Diese erwies sich mit einer aus gleichen Te d- und l-Camphersäure bereiteten r-Camphersäure als identisch. Synthese hatte daher folgende Stufen durchzumachen:

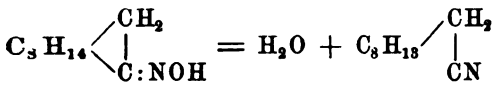


Die Oxydation des Camphers zur Camphoronsäure würde Bredt in folgender Weise stattfinden:



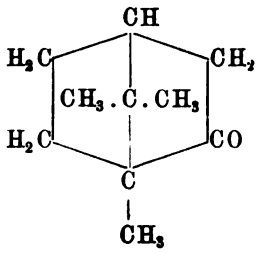


Die Formel von Tiemann. Dieser Forscher war 1895 zu **hat gekommen**[1]), daß die Bildung des α-Campholennitrils aus **Oxheroxim:**

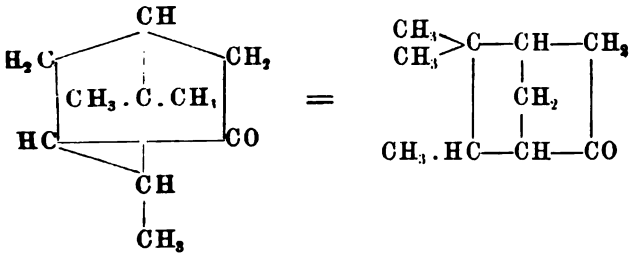


Formel von Bredt nicht erklärt werden konnte. Nach ihm **mlich das zweite, der Ketoximgruppe benachbarte Kohlenstoff-** **Wasserstoff beladen sein, damit diese Aufspaltung zustande** **könnte. Er änderte aus diesem Grunde die Bredtsche Formel** **ler Weise ab:**

Formel von Bredt



Formel von Tiemann

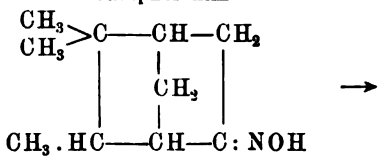


klärte die Bildung des α-Campholensäurenitrils durch den **ng:**

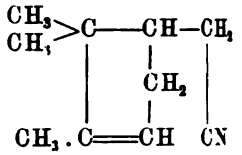
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1079 (1895).

Campheroxim



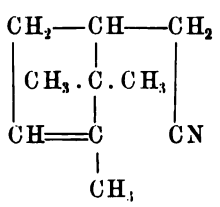
α-Campholennitril



Bredt zeigte kurz darauf[1]), daß die obige Überlegung Tiemann irrtümlich war, da die α-Campholennitrilformel Tiemanns in der Ti mit der aus der Bredtschen Formel hergeleiteten Formel identisch ist eine Unähnlichkeit liegt nur in der Schreibweise vor:

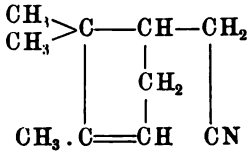
α-Campholennitril

nach Bredt



=

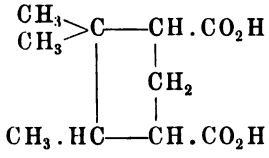
nach Tiemann



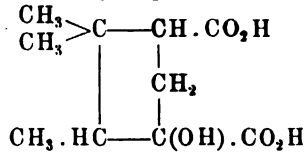
Damit war auch der von Tiemann hervorgehobenen Notwendigk eine neue Formel aufzustellen, der Boden entzogen.

Den Oxydationsprodukten des Camphers gab Tiemann Formeln:

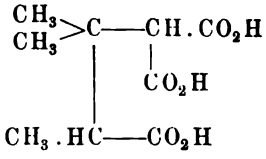
Camphersäure



Oxycamphersäure



Camphoronsäure



Hiernach wäre die Camphoronsäure keine Trimethyltricarballyls sondern eine substituierte Malonsäure. Nachdem Bredt[2]) betont h daß der Camphoronsäure die Eigenschaften einer Malonsäure abg erklärte Tiemann die Bildung derselben unter Annahme von Um rungen.

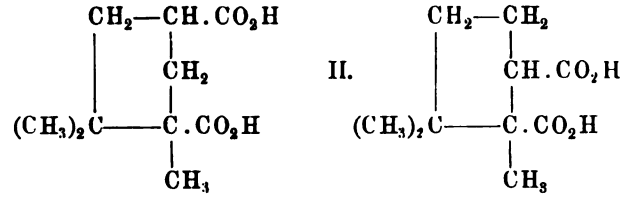
Aber auch sonst streitet die Tiemannsche Formel gegen mel der im letzten Kapitel aufgestellten Sätze.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **289**, 15 (1896). — [2]) Ibid. **292**, 129 (1896)

3. und 4. Die Formeln von Perkin jun. bzw. Perkin und Bouveault.

Perkin jun. hatte 1896 eine der beiden folgenden Formeln für die Camphersäure diskutiert[1]):



und zunächst der Formel I. auf Grund einer umfassenden Untersuchung[2]) aber die Spaltungsprodukte der Sulfocamphylsäure, welche nach Königs und Hörlin[3]) in folgender Weise entsteht, den Vorzug gegeben:

Camphersäureanhydrid

$$C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O + H_2SO_4 = CO + H_2O + C_8H_{12}\!<\!\begin{matrix}CO_2H\\SO_2H\end{matrix}.$$

Die Sulfocamphylsäure geht bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf oder beim Erhitzen mit Natrium in die einbasische Isolauronolsäure über:

$$C_8H_{12}\!<\!\begin{matrix}CO_2H\\SO_3H\end{matrix} = C_8H_{13}.CO_2H + SO_3.$$

Diese Säure ist besonders von englischen und französischen Chemikern als für die Beurteilung der Konstitution des Camphers besonders bedeutungsvoll angesehen worden. Sie entsteht nämlich auch in anderer Weise aus der Camphersäure. Blanc[4]) erhielt sie bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid:

$$C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O = CO + C_8H_{13}.CO_2H,$$

ferner wird sie durch Elektrolyse des Natriumsalzes der ortho-Äthylcamphersäure erhalten:

$$C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CO.ONa\end{matrix} \longrightarrow C_8H_{13}.CO_2C_2H_5 + CO_2,$$

sowie durch Einwirkung von Mineralsäuren auf die dabei zugleich gebildete, isomere α-Campholytsäure (Walker[5]). Diese letztere (S. 217) wird auch durch Eliminierung der Aminogruppe aus der β-Aminodihydrocampholytsäure, welche aus β-Campheraminsäure durch die Hofmannsche Reaktion entsteht, vermittelst salpetriger Säure erhalten (Noyes[6]):

---

[1]) Proc. chem. Soc. **1896**, S. 191. — [2]) Journ. chem. Soc. **73**, 796 (1898). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 813 (1893). — [4]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 1191 (1896). — [5]) Journ. chem. Soc. **63**, 498 (1893). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 548 (1895).

β-Campheraminsäure Aminodihydrocampholytsäure α-Campholy

$$C_8H_{14}\begin{cases}CO_2H\\CO.NH_2\end{cases} \qquad C_8H_{14}\begin{cases}CO_2H\\NH_2\end{cases} \longrightarrow C_8H_{13}.C$$

Durch Oxydation der Isolauronolsäure erhielt Perkin ju Ketonsäure, die Isolauronsäure, $C_9H_{12}O_3$, welche bei weiterer tion mit Chromsäure in γ-Dimethyl-γ-acetylbuttersäure,

$$CH_3.CO.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H,$$

α-Dimethylglutarsäure,

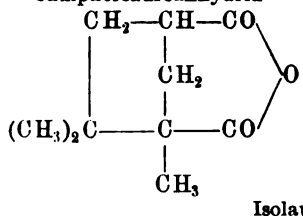
$$CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H,$$

und α-Dimethylbernsteinsäure,

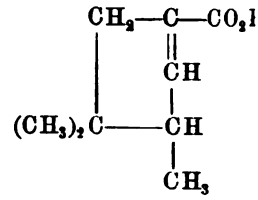
$$CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H,$$

überging. Da ferner die aus der Isolauronsäure entstehende I isolauronsäure, welche Perkin als die entsprechende Alkoholsä faßte, kein Lakton lieferte, so müßte diese die Hydroxylgrupp β-Stellung enthalten. Die Bildung und Konstitution der Isol säure und Isolauronsäure, welche Perkin durch folgende I veranschaulichte:

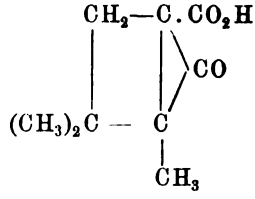
Camphersäureanhydrid



Isolauronolsäure



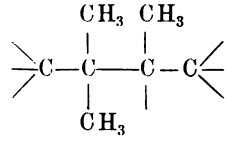
Isolauronsäure



konnte nach ihm weder nach der Bredtschen noch nach seiner Formel II. (siehe oben) erklärt werden.

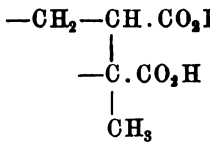
Die zweite Formel von Perkin wurde aber in anderer We Bouveault[1]) hergeleitet und ging daher in der Literatur unt Namen: die Perkin-Bouveaultsche Formel.

Die Bildung der Trimethylbernsteinsäure (S. 203) zeigt, der Camphoronsäure bzw. der Camphersäure die Gruppierung

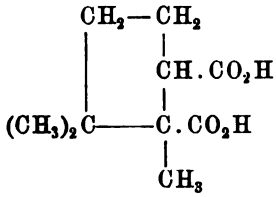


[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 990 (1897); Chem.-Ztg. 1897, S. 761.

vorhanden ist. Infolge der früher (S. 197) zitierten Untersuchungen von Walker und Noyes wäre darin ferner nach Bouveault die Gruppierung



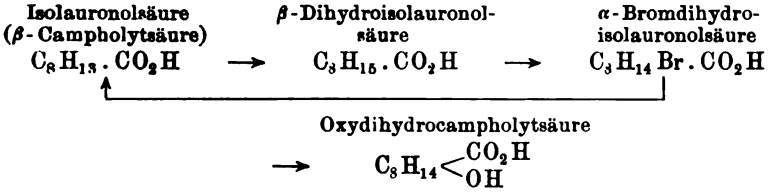
nachgewiesen worden. Durch Zusammenstellung dieser beiden Komplexe sind neun von den zehn Kohlenstoffatomen des Camphers bestimmt. Da das zehnte Kohlenstoffatom nur zur Vermittelung der Ringbindung dient, kam Bouveault zu folgender Formel für Camphersäure:



woraus die Camphoronsäureformel von Bredt ableitbar ist.

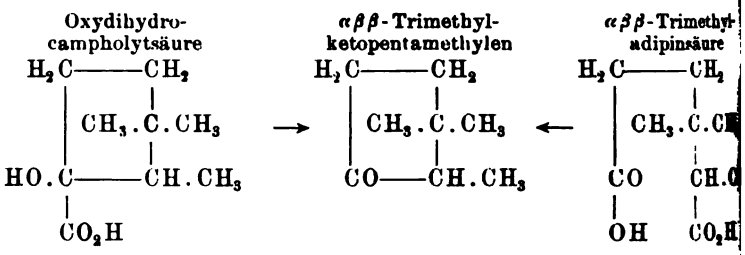
Zu demselben Ausdruck für die Camphersäure ist später auch Blanc[1]) auf anderem Wege gelangt, und zwar auf Grund einer eingehenden Untersuchung der oben genannten Isolauronolsäure oder, wie sie auch bezeichnet wird, der β-Campholytsäure.

Die Isolauronolsäure ist inaktiv und kann nicht in aktive Komponenten zerlegt werden. In ihr ist daher kein asymmetrisches System vorhanden. Sie enthält die doppelte Bindung in $\alpha\beta$-Stellung, da ihr Dibromid bei der Einwirkung von Alkalien unter Abspaltung von Kohlendioxyd einen bromierten Kohlenwasserstoff, $C_8H_{13}Br$, bildet, und ihr Dihydroprodukt, $C_8H_{15}.CO_2H$, bei der Bromierung nach Hell-Volhard eine α-Bromdihydroisolauronolsäure liefert, welche mit Alkalien die Isolauronolsäure zurückbildet (Noyes[2]). Nebenbei entsteht die Oxydihydrocampholytsäure (vgl. die Tabelle S. 198), woraus sie durch Einwirkung von Säuren erhalten wird:

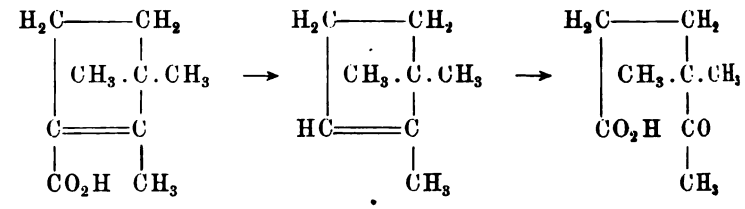


[1]) Ann. chim. phys. [7] 18, 181 (1899). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 2326 (1896); vgl. Perkin jun., Journ. chem. Soc. 73, 838 (1898).

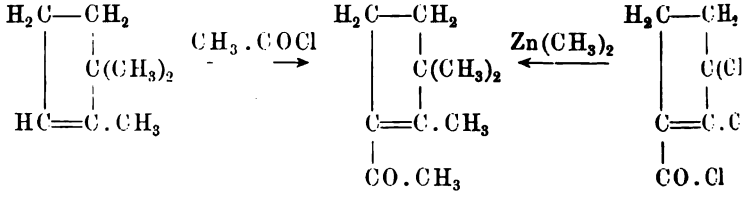
Wird die Oxydihydrocampholytsäure, welche somit sicher ein Deri der Isolauronolsäure ist, mit Bleisuperoxyd und Schwefelsä oxydiert, so geht sie in ein Keton, $C_8H_{14}O$, über, welches mit d $\alpha\beta\beta$-Trimethylketopentamethylen identisch ist, das durch Destillat des Baryumsalzes der $\alpha\beta\beta$-Trimethyladipinsäure entsteht (Noyes[1]):



Blanc wies nach, daß die Isolauronolsäure beim Erhitzen i 300° unter Abspaltung von Kohlendioxyd in einen Kohlenwasserst C_8H_{14} übergeht, welcher bei der Oxydation γ-Acetyl-γ-dimethylbutt säure liefert:



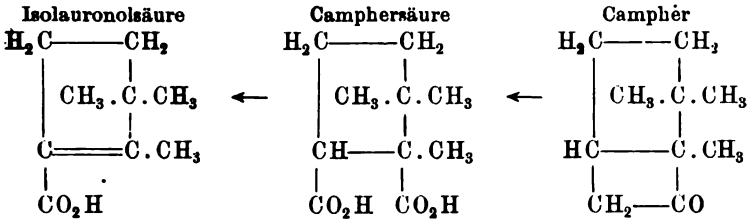
Da derselbe Kohlenwasserstoff vermittelst Acetylchlorid u Aluminiumchlorid in ein Keton, $C_8H_{13}.CO.CH_3$, übergeht, welc auch durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das Chlorid der Isolauro säure entsteht, so wird dadurch bewiesen, daß die Kohlendioxydabs tung ohne Umlagerung stattfindet:



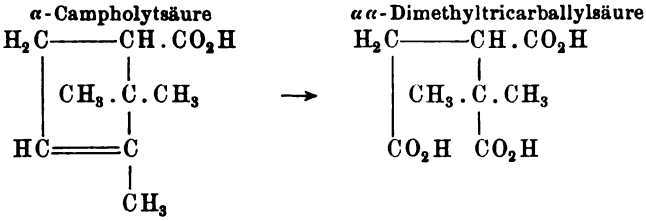
Die somit bewiesene Konstitution der Isolauronolsäure (β-Campho säure) und ihre leicht eintretende Bildung aus der α-Campholyts sowie aus anderen Campherderivaten bildeten seinerzeit eine st Stütze für die Campherformel von Perkin-Bouveault, welche aus Konstitution der ersteren in einfacher Weise herleitbar war:

---

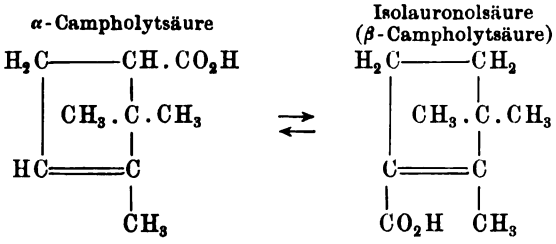
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2291 (1899); **33**, 54 (1900).



Durch eine Arbeit von Tiemann, Kerschbaum und Tigges[1]) wurde indes klargestellt, daß die α-Campholytsäure mit der Isolauronolsäure nicht nur nicht strukturisomer ist, sondern auch, daß jene in diese durch eine eigentümliche Umwandlung übergeht. Während die Isolauronolsäure durch Salpetersäure glatt αα-Dimethylglutarsäure liefert, geht die α-Campholytsäure dabei in αα-Dimethyltricarballylsäure über; ihr muß daher die folgende Konstitution zukommen:



Folglich müßte bei der Umwandlung der α-Campholytsäure in die Isolauronolsäure, welche übrigens nach Walker und Cormack[2]) vermittelst Bromwasserstoff auch in der entgegengesetzten Richtung durchführbar ist, eine Wanderung des Carboxyls stattfinden:

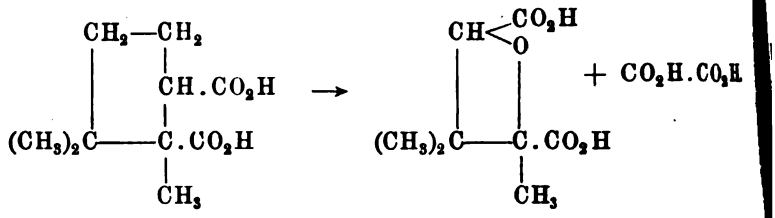


Die Verwertung der von Blanc ermittelten Konstitution der Isolauronolsäure ließ sich also nicht zur Feststellung des inneren Baues der Camphersäure verwerten, weil die genannte Reaktion, wie viele andere Abbaureaktionen des Camphers und der Camphersäure (siehe unten S. 219), abnorm verläuft.

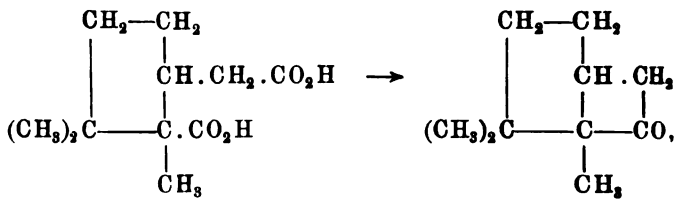
Übrigens stritt die Formel von Perkin-Bouveault gegen die Sätze VII., X. und XI. Durch diese Formel läßt sich auch die bei der

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 2935 (1900). — [2]) Journ. chem. Soc. 77, 374 (1900).

Oxydation von Camphersäure beobachtete Bildung der „Balbianoschen Säure“ (S. 204) nicht erklären:



Ferner stand der Umstand, daß die Homocamphersäure (S. 201) kein Anhydrid gibt, damit nicht im Einklang. Da die Camphersäure nach dieser Auffassung eine Bernsteinsäure wäre, so müßte die Homocamphersäure eine Glutarsäure und zur Anhydridbildung befähigt sein. Außerdem müßte die Camphansäure eine β-Laktonsäure darstellen, und es ist auch die Bildung von Campher durch Ketonsynthese aus homocamphersaurem Calcium unverständlich:

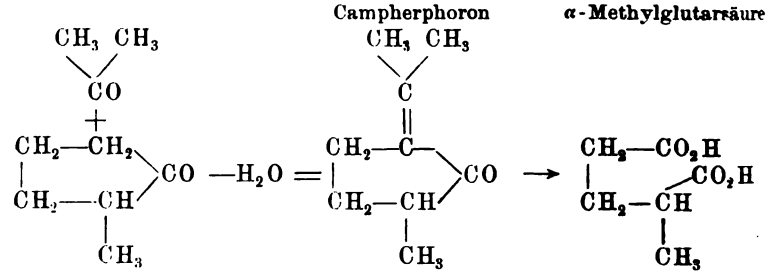


da die Glutarsäure keine Ringketone gibt.

Schließlich sprach die Bildung des Campherphorons durch trockene Destillation des camphersauren Calciums:

$$C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}\!>\!Ca = C_8H_{14}:CO + CaCO_3,$$

entschieden gegen diese Formel. Campherphoron geht einerseits durch Oxydation in α-Methylglutarsäure über, und andererseits wird es durch Einwirkung von Natriummethylat auf eine Mischung von α-Methylketopentamethylen und Aceton synthetisch gebildet (Bouveault[1]):



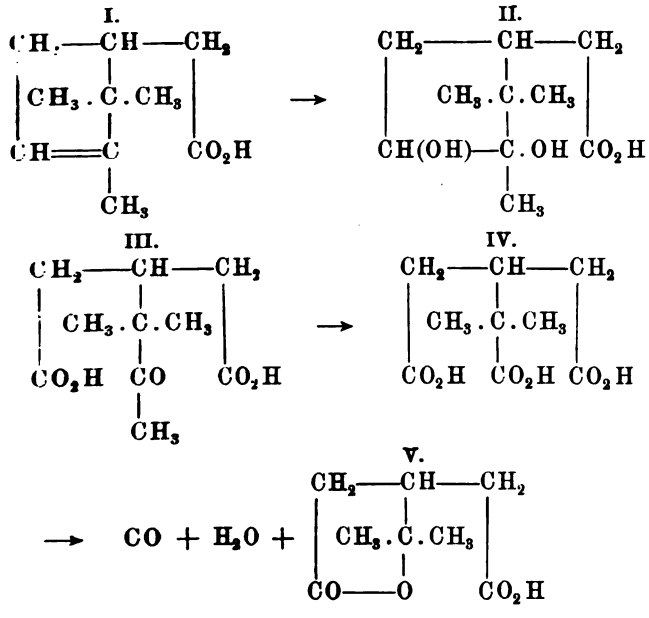
[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 160 (1900).

4. Die abnormen Abbaureaktionen des Camphers.

Unter dieser Rubrik seien einige Reaktionen im Zusammenhange gehen, welche sich durch keine Campherformel einheitlich erklären und daher bei der Konstitutionsbestimmung unberücksichtigt lassen mußten. Diese Reaktionen hatten zur Aufstellung der vielen sprechenden Formeln Anlaß gegeben und haben deshalb auch großes Interesse. Sie beruhen auf abnormen Verwandlungen, nämlichen Wanderungen kohlenstoffhaltiger Gruppen innerhalb des Methylenringes der Camphersäure.

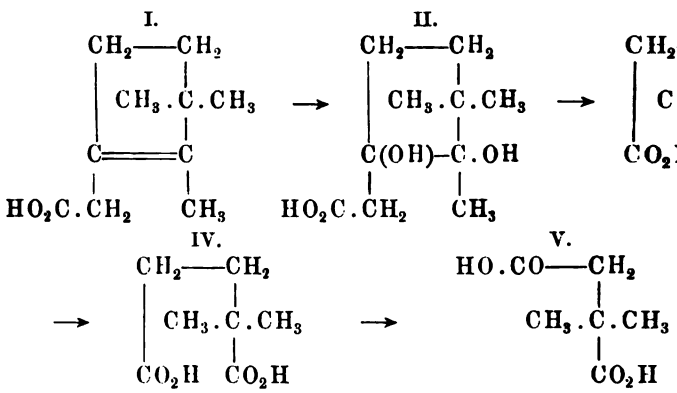
Eine dieser Reaktionen, nämlich die Umwandlung der Campholytsäure in die β-Campholytsäure (Isolauronolsäure) und umgekehrt, ist schon oben (S. 217) ausführlich besprochen worden.

Ferner gehört hierher die Umlagerung der α-Campholensäure in β-Campholensäure. Der α-Campholensäure, $C_9H_{15}.CO_2H$, käme nach Tiemann[1]) die Konstitution I. zu, weil sie bei der Oxydation mit Chromsäure über die Dioxydihydrocampholensäure (II.) und die Isocamphersäure (III.) in die Isocamphoronsäure (IV.) übergeht; die Konstitution der letzteren ergibt sich daraus (Tiemann[2]), daß ihr Anhydrid bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure unter Abspaltung von Kohlenoxyd in Terpenylsäure (V.) übergeht[3]):



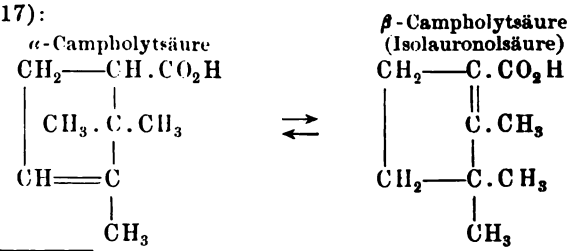
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 3006 (1896). — [2]) Ibid. **29**, 2612 (96). — [3]) Vgl. einen weiteren Beweis für die Konstitution der Isophoronsäure bei v. Baeyer, ibid. **29**, 2780 (1896).

Konzentrierte Säuren, insbesondere Jodwasserstoffsäure, führen das α-Campholennitril, woraus die α-Campholensäure durch Verseifung entsteht, in das isomere β-Campholennitril über[1]), welches, wie auch die entsprechende β-Campholensäure, sowie deren Derivate, inaktiv sind. Die β-Campholensäure lagert sich bei der Einwirkung von Mineralsäuren in ein isomeres Lakton, das Dihydrocampholenlakton, um, welches auch in analoger Weise aus der α-Campholensäure entsteht. Die β-Campholensäure ist aber trotzdem mit der α-Säure strukturisomer. Jene gibt nämlich als erstes Oxydationsprodukt die β-Dioxydihydrocampholensäure[2]) (II.), $C_9H_{15}(OH)_2.CO_2H$, welche bei weiterer Oxydation in Oxalsäure und γ-Acetyl-γ-dimethylbuttersäure (III.) übergeht. Letztere wird dann successive zu αα-Dimethylglutarsäure (IV.) und αα-Dimethylbernsteinsäure (V.) oxydiert. Diese Umsetzungen lassen sich am besten mit der von Bouveault[3]) vorgeschlagenen Konstitution für β-Campholensäure (I.) vereinigen, wonach sie als eine Homoisolauronolsäure hervortritt:



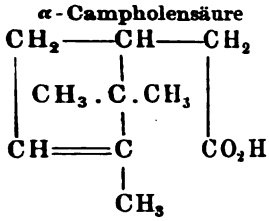
Dieser Anschauung haben sich auch Blaise und Blanc[4]), sowie Bredt[5]) angeschlossen.

Die α- und β-Campholensäuren ständen nach dieser Auffassung in demselben Verhältnis zueinander wie die α- und β-Campholytsäure (vgl. S. 217):



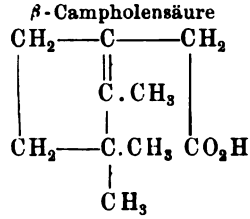
[1]) Behal, Compt. rend. **119**, 799 (1894); **120**, 927 (1895); Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1082 (1895). — [2]) Ibid. **28**, 2175 (1895); **30**, 247 (1897). — [3]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 565 (1898). — [4]) Ibid. **21**, 973 (1899). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **314**, 393 (1901).

α-Campholensäure

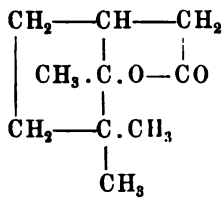


⇌

β-Campholensäure

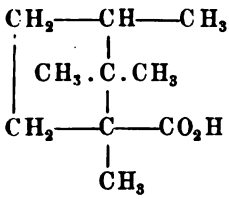


Bei dem Übergange der beiden Campholensäuren wird also eine ylgruppe und außerdem die Doppelbindung innerhalb des Penta-lenringes versetzt. Die gegenseitige Umwandlung der beiden n ineinander vermittelt das Dihydrocampholenlakton, welchem Bredt[1]) die Konstitution



mmt. Nach dieser Auffassung leitet es sich von der β-Campholen-e her, womit unter anderen seine Inaktivität in Übereinstimmung t.

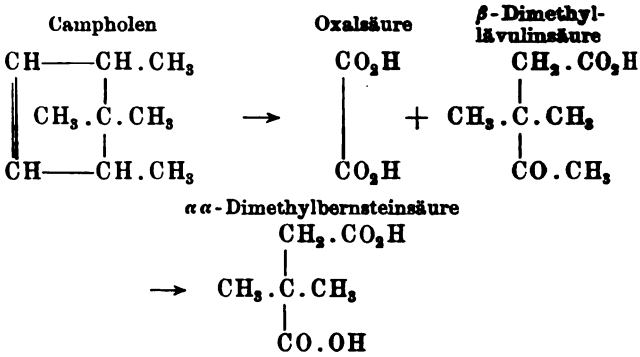
3. Die beiden Campholensäuren spalten beim Überhitzen Kohlen-yd ab und gehen in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, C_9H_{16}, Campholen, über[2]). Mit diesem wird der aus Campholsäure h Kohlendioxyd erhaltene Kohlenwasserstoff für identisch gehalten[3]):



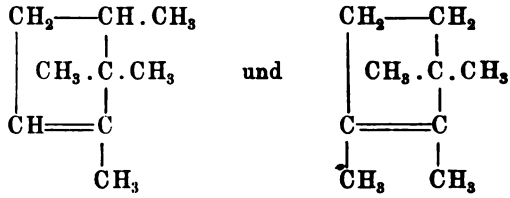
$= CO_2 + C_9H_{16}$.

Die aus den beiden Campholensäuren erhaltenen Produkte stellen und dasselbe Campholen dar (Tiemann[4]). Da der Kohlenwasser-f zunächst bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, neben Oxal-re, β-Dimethyllävulinsäure liefert, welche bei weiterer Einwirkung von m und Alkali in αα-Dimethylbernsteinsäure übergeht, so gab ihm mann die folgende Konstitution:

[1]) loc cit. — [2]) W. Thiel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 922 (1893); hal, Compt. rend. 119, 799, 858 (1894); Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. . 30, 594 (1897). — [3]) Vgl. de la Lande, Ann. Chem. Pharm. 38, 340 41); Kachler, ibid. 162, 267 (1872); Guerbet, Compt. rend. 118, 286 94); vgl. dagegen Behal, loc. cit. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, (1897).



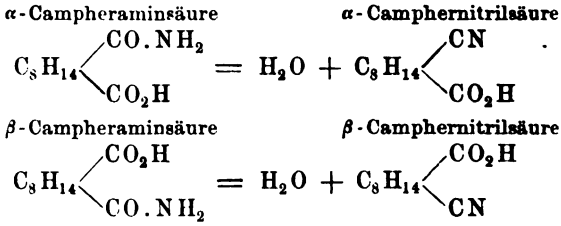
Von den Formeln der beiden Campholensäuren ausgehend, l Bredt[1]) bzw. Bouveault[2]) und Blanc[3]) für den Kohlenwass die Formeln



vorgeschlagen.

Wie dem auch sei, bei der Bildung des Campholens aus Campholensäuren muß in einem Falle eine Umlagerung innerhal Kernes unter „Wanderung" einer Methylengruppe und der dopp Bindung stattfinden.

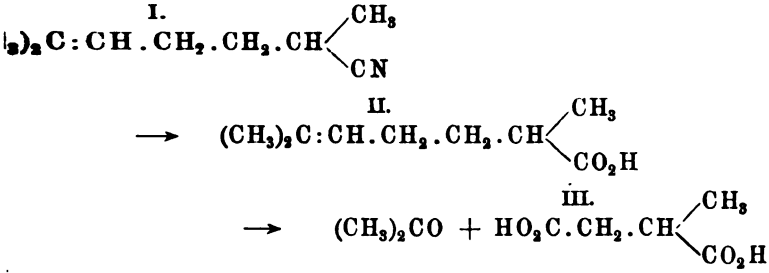
4. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die beiden Cam aminsäuren (S. 197) erhielten Hoogewerff und van Dorp[4]) entsprechende Nitrilsäuren:



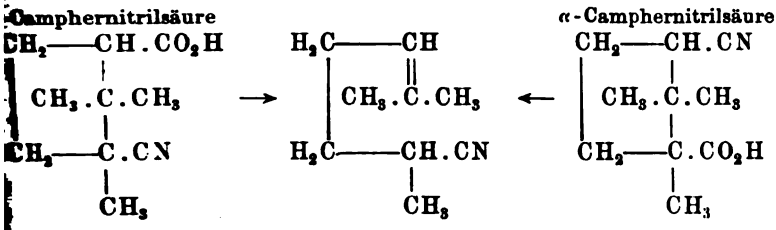
Bei der trockenen Destillation der Calciumsalze der beiden l säuren findet nach Tiemann, Lemme und Kerschbaum[5]) Aufspaltung des Fünfringes statt. Eigentümlicherweise entsteh beiden Säuren ein und dasselbe aliphatische Nitril, welche

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 3055 (1893). — [2]) Bull. soc. [3] 19, 462 (1898). — [3]) Ann. chim. phys. [7] 18, 181 (1899). — [4]) Centralbl. 1896, I, S. 155. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 2953 (

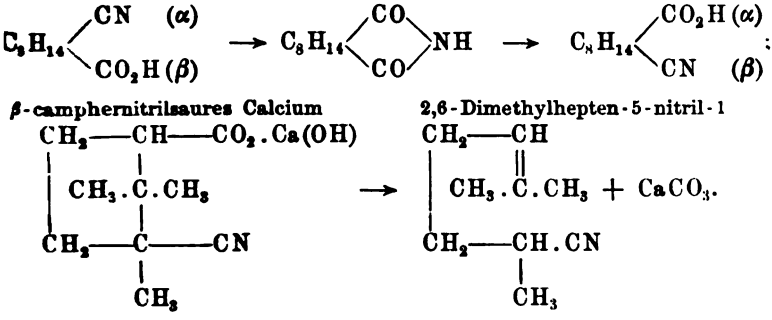
Dimethylhepten-5-nitril-1 (I.) ist, da es zu einer Säure (II.) ver- ist, welche bei der Einwirkung von Permanganat in Aceton und ylbernsteinsäure (III.) zerfällt:



Während aber die Entstehung des aliphatischen Nitrils aus der amphernitrilsäure ohne Umlagerung vor sich geht, würde in der eihe eine Wanderung der Nitrilgruppe bzw. einer Methylgruppe finden:



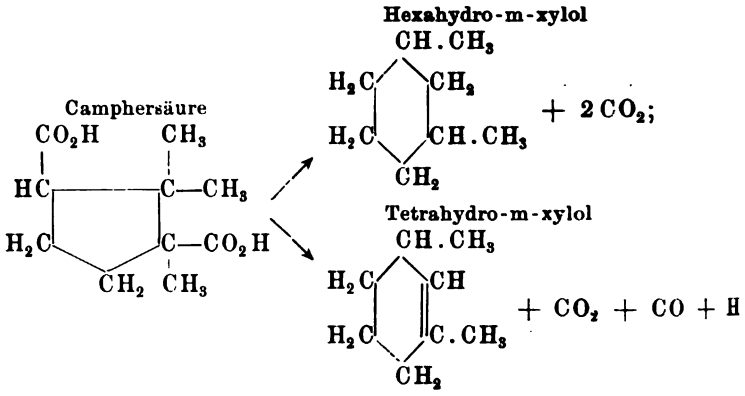
Die abnorme Reaktion wird aber, wie Bredt[1]) experimentell nach- iesen hat, in der Weise gut erklärlich, daß die α-Camphernitril- ure intermediär in das Camphersäureimid übergeht. Dieses lagert sich dann in β-Camphernitrilsäure um, welche weiter bei der Kalk- stillation Dimethylheptennitril liefert:



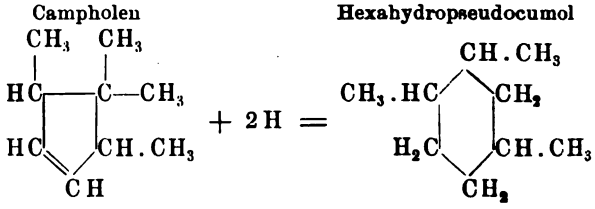
5. Zu den unter Umlagerungen stattfindenden Reaktionen gehören ferner die Entstehung des Campherphorons beim Destillieren von

[1]) Ann. Chem. Pharm. 328, 338 (1903).

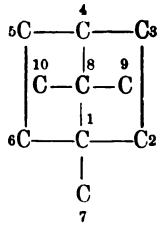
camphersaurem Calcium (S. 228), sowie des Tetra- bzw. Hexahy m-xylols durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Camphersäu



Auch die von Guerbet[2]) durch Jodwasserstoffsäure bewirkte wandlung der Campholsäure bzw. des Campholens in Hexahydropse cumol ist eine Umwandlung dieser Art:



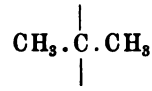
Wie Aschan[3]) hervorgehoben hat, treten sämtliche oben geführten abnormen Reaktionen bei denjenigen Derivaten des Camp auf, in welchen die Bindung zwischen der Carbonylgru des Camphers bzw. des allo-Carboxyls in der Camph säure und dem quaternären Kohlenstoffatom nicht m vorhanden ist, bzw. eben zerreißt. Bezeichnet man die Kol stoffatome des Campherskeletts in folgender Weise:



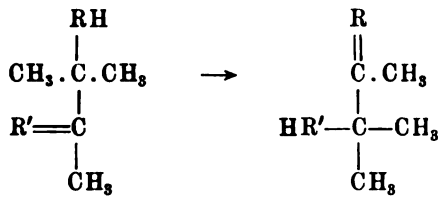
[1]) Wreden, Ann. Chem. Pharm. **187**, 156 (1877); vgl. Ballo, **197**, 322 (1879); Wallach, Ber. d. deutsch. chem. Ges **25**, 923 (1892 [2]) Compt. rend. **118**, 286 (1894); vgl. Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. **28**, 2186 (1895); **30**, 600 (1897). — [3]) Die Konstitution des Camphers, M graphie (bei Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1903), S. 79.

so wird also durch die Sprengung der Bindung 1,2 die Stabilität des Systems gelockert, wonach die Umlagerung in einigen Fällen sogar sehr leicht, wahrscheinlich unter Bildung unbeständiger Zwischenprodukte, stattfindet. Hierauf beruht ohne Zweifel auch die Bildung der isomeren Benzolderivate, welche in dem bunten Gemisch vorhanden sind, welches bei der Behandlung von Campher mit wasserabspaltenden Mitteln resultiert.

Bei den oben erwähnten Reaktionen hat das neue System je nach den Umständen eine andere Lagerung. Bei der durch Säuren bewirkten Umlagerung der α- in die β-Campholytsäure bzw. der α- in die β-Campholensäure tritt die gleiche Versetzung der Kohlenstoffatome ein. Ein Methyl von der Gruppe

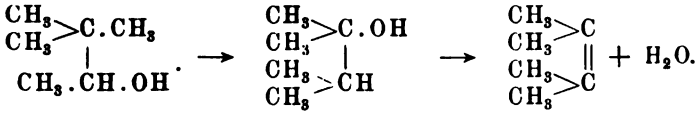


geht zu dem benachbarten methylierten Kohlenstoff, $\geqslant C.CH_3$, über, und zugleich tritt die doppelte Bindung an einer anderen Stelle des Fünfringes auf, nach dem Schema, welches wohl ähnliche Umlagerungen allgemein veranschaulicht:



Blanc[1]) hat den unter 1. genannten Übergang der α-Campholytsäure in die β-Campholytsäure (Isolauronolsäure) (S. 217) mit der Verwandlung von Pinakolylalkohol in symmetrisches Tetramethyläthylen verglichen:

Pinakolylalkohol — Zwischenprodukt — Tetramethyläthylen

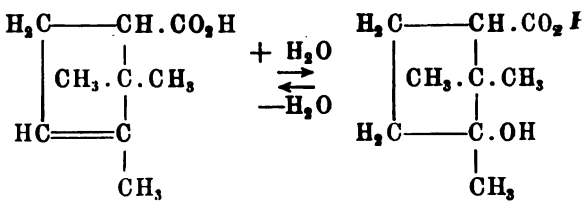


Zuerst würde also Wasser an die α-Campholytsäure hinzuaddiert, dann ein Platzwechsel zwischen Hydroxyl und Methyl und schließlich wieder Wasserabspaltung stattfinden:

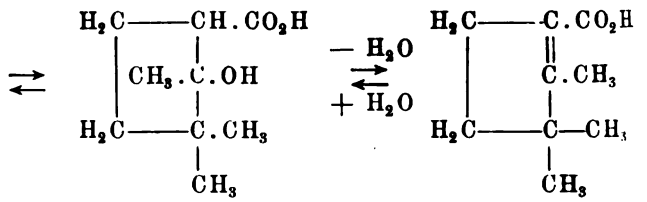
---

[1]) Chem.-Ztg. **24**, 1040 (1900); Blaise und Blanc, Bull. soc. chim. [3] **23**, 167 (1900); Blanc, ibid. **25**, 73 (1901); Lapworth, Journ. chem. Soc. **77**, 1057 (1900).

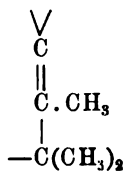
α-Campholytsäure — Oxydihydrocampholytsäure



Zwischenprodukt — β-Campholytsäure

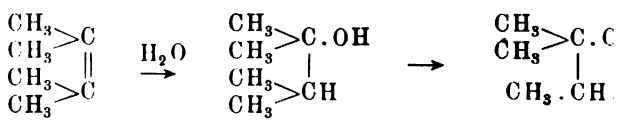


Mit diesem Gang der Umwandlung steht die Tatsache in Übe mung, daß die α-Campholytsäure so leicht aus der Oxydihydroc säure entsteht, und daß beide somit nahe verwandt sind. D Pfeile drücken die nach Walkers und Cormacks Angabe (S folgende Zurückverwandlung der β- in die α-Campholytsäure Möglichkeit des entgegengesetzten Verlaufes der obigen R läßt sich nämlich aus der gleichen Atomanordnung



in den beiden Säuren voraussehen. Ähnlich könnte sich Tetramethyläthylen wieder in das Pinakolin zurückverwande

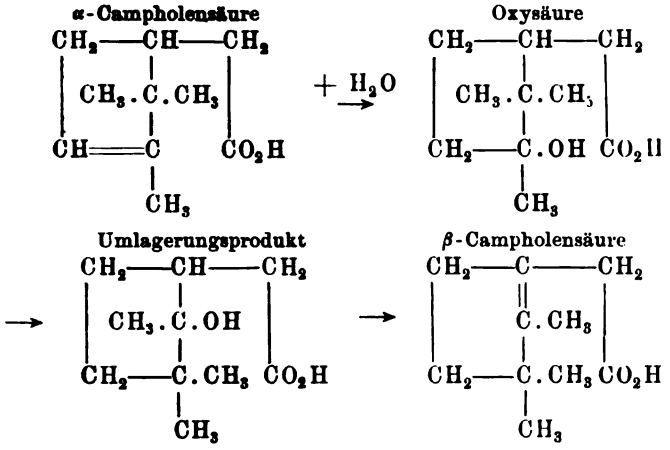
Tetramethyläthylen — Zwischenprodukt — Pinakolylall



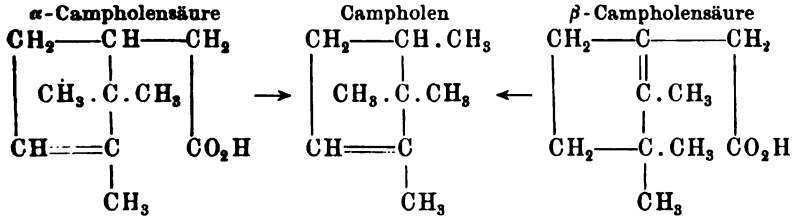
Auch auf die unter 2. erörterte Umwandlung der α-C säure in β-Campholensäure läßt sich die Blancsche Auffa wenden:

---

[1]) Vgl. auch Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem Ges. **34**, 32 (1901); Klinger und Lonnes, ibid. **29**, 2160 (1896).

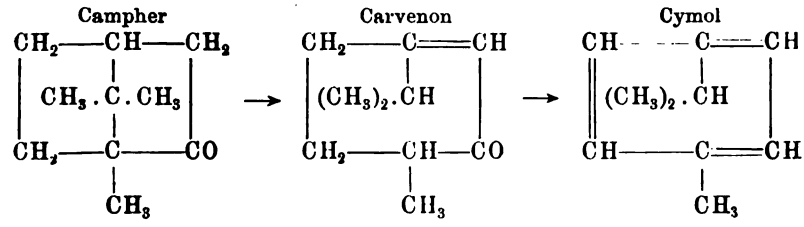


Die Bildung des Campholens durch Kohlendioxydabspaltung aus den beiden Campholensäuren (vgl. oben unter 3.) würde, wenn man ersterem die Formel von Bredt (S. 222) gibt, folgendermaßen stattfinden:



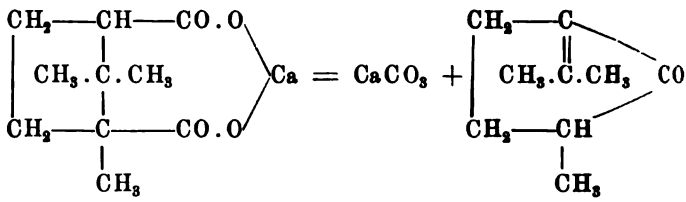
Ausgeschlossen ist nicht, daß sich die eine Säure in die andere umlagert, bevor das Campholen durch Kohlendioxydabspaltung gebildet wird.

Bei der unter 4. angegebenen Aufspaltung der β-Camphernitrilsäure zu 2,6-Dimethylhepten-5-nitril-1 (S. 223) tritt unter Lösung der Bindung 1—8 derselbe Fall ein, welcher bei dem Übergange von Campher in Cymol (und Carvacrol) (Bredt[1]):



sowie bei der Bildung des Campherphorons (S. 218) stattfindet:

[1]) Ann. Chem. Pharm. 314, 369 (1901).



Auch die unter 5. angeführten Reaktionen, sowie einige andere Umwandlungen des Camphers bzw. der Campersäure in sechsgliedrige Substanzen, wie der von Lees und Perkin jun.[1]) beobachtete Übergang des Campersäureanhydrids in die 1,2,4-Xylylsäure bzw. Hexahydro-1,2,4-xylylsäure, ferner die von Guerbet und Behal[2]) bewirkte Überführung von β-Campholensäure durch Brom in 1,2-Xylyl-4-essigsäure, ebenso wie die Bildung der Bromcamphorensäure (Forster[3]) usw. gehören hierher und kommen nach Entfernung des allo-Carboxyls zustande.

12. Überführung olefinischer Campherarten in alicyklische Verbindungen (Terpene und cyklische Ketone).

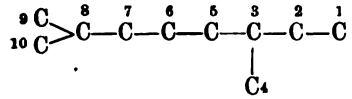
Als olefinische Campherarten werden bekanntlich eine Anzahl der im Pflanzenorganismus erzeugten ungesättigten Aldehyde und Alkohole der Formel $C_{10}H_{16}O$ und $C_{10}H_{18}O$ bezeichnet, welche häufig zusammen mit Terpenen und Terpenderivaten in den ätherischen Ölen vorkommen. Derartige aliphatische Verbindungen bzw. aus denselben in einfacher Weise darstellbare Abkömmlinge lassen sich, in einigen Fällen sogar leicht, in Terpene bzw. andere diesen Körpern nahe verwandte Verbindungen überführen. Der Gedanke liegt sogar nahe, daß die Exkretionsstoffe alicyklischer Natur, welche in den ätherischen Ölen vorhanden sind, aus derartigen olefinischen Campherarten gebildet worden sind.

Über die Konstitution der olefinischen Campherarten sind die Kenntnisse in der letzten Zeit, besonders durch die Untersuchungen von Semmler und Tiemann sowie Barbier und Bouveault erweitert worden. In einzelnen Fällen wurde sogar die Synthese durchgeführt. Wir verzichten auf eine Aufzählung der einzelnen Verbindungen und auf die Herleitung ihrer Konstitution, indem wir uns begnügen, auf eine diesbezügliche Zusammenstellung von Harries[4]) hinzuweisen.

Die olefinischen Campherarten und ihre Derivate enthalten alle das Skelett:

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **79**, 332 (1901). — [2]) Compt. rend. **122**, 1493 (1896). — [3]) Journ. Chem. Soc. **69**, 46 (1896); vgl. Lapworth, ibid. 75 1134 (1899); Lapworth und Chapman, ibid. **77**, 446 (1900); Lapworth und Lenton, ibid. **81**, 17 (1902). — [4]) Lehrbuch der organischen Chemie von V. Meyer und P. Jacobson, Bd. II, Teil 1, S. 754 ff.



den Kohlenstoffatomen sind 4, 9 und 10 häufig mit Wasserstoff lethylgruppen vereinigt, z. B. in Rhodinal, Citral, Geraniol und ool, welche in folgender Art konstituiert sind:

Rhodinal: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CHO,$

Citral: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH.CHO,$

Geraniol: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH.CH_2.OH,$

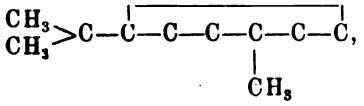
Linalaol: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}(OH).CH{=}CH_2.$

ardem sind Fälle bekannt, in denen die Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen 8 und 9 vorhanden ist, wie beim

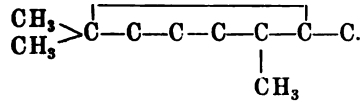
Citronellal: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CHO$

l seinen Derivaten.

Die olefinischen Campherarten neigen, wie erwähnt, leicht zu einer schließung unter Bildung alicyklischer Verbindungen. Die Kondensa- kann [1]) entweder a) unter Beteiligung der Kohlenstoffatome 1 und oder b) durch Anlagerung der Kohlenstoffatome 2 und 8 stattfinden. ersteren Falle entstehen, wie leicht ersichtlich, cyklische Verbindungen Hydrocymoltypus:



zweiten treten Derivate des Tetrahydrobenzols auf:



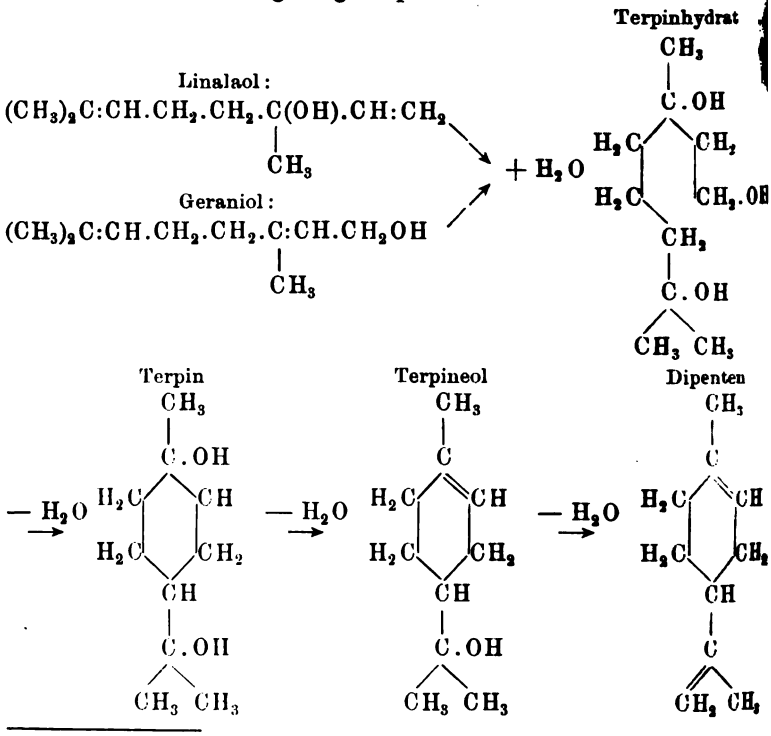
gegen hat man niemals bei Verbindungen dieser Art die Bildung des nfringes beobachtet, ein Beweis dafür, daß die Spannung in dem ngesättigten Cyklohexanring kleiner ist, als in dem ungesättigten

[1]) Vgl. Harries, loc. cit. S. 758.

Cyklopentanring. Dementsprechend kennt man keine in der Natur erzeugten Terpene und Campher, welche den einfachen Cyklopentanring enthalten.

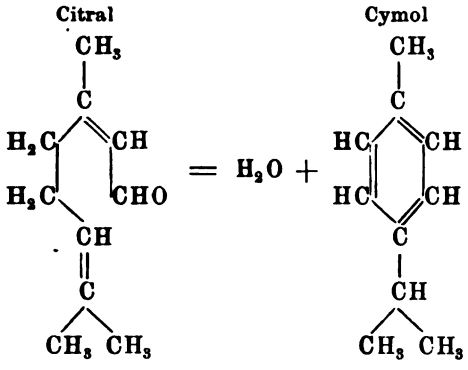
a) Synthesen von Hydrocymolderivaten.

Hierher gehört die von Bertram und Walbaum[1]) 1892 bewirkte Synthese der Terpene Dipenten und Terpinen durch Einwirkung wasserentziehender Agenzien, wie Kaliumbisulfat, verdünnte Schwefelsäure oder Ameisensäure auf Linalaol. Eine Untersuchung von Tiemann und Schmidt[2]) gewährt einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion. Diese Forscher zeigten, daß nicht nur das Linalaol, sondern auch das isomere Geraniol beim längeren Schütteln mit fünfprozentiger Schwefelsäure in der Kälte unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in Terpinhydrat verwandelt werden. Letzteres wird von ihnen als ein dreiwertiger aliphatischer Alkohol aufgefaßt. Das Terpinhydrat geht nach dieser Auffassung unter Wasserabspaltung in das cyklische Terpin über, woraus, ev. unter Vermittelung von Terpineol, Dipenten entsteht und daraus durch Umlagerung Terpinen:

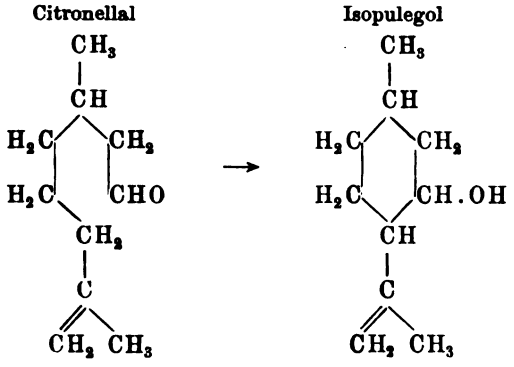


[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 45, 601 (1892). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 2137 (1895).

f einer analogen Wasseranlagerung und -abspaltung, unter tiger Umlagerung, beruht, beiläufig bemerkt, auch die von nn und Semmler[1]) vermittelst saurer Kondensationsmittel, liumbisulfat, Jodwasserstoffsäure, Essigsäure usw., bewirkte ation von Citral zu Cymol:

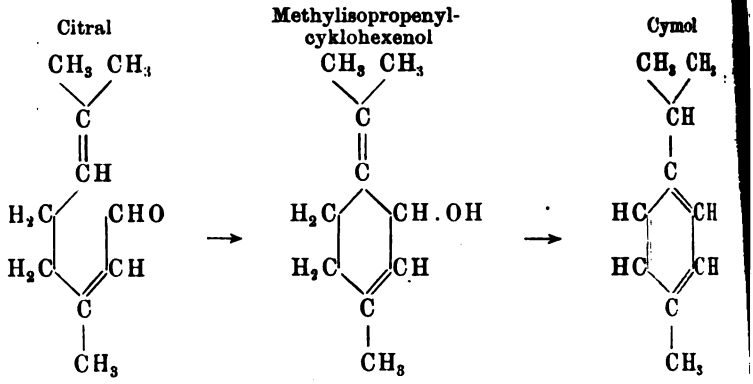


rner stellt die Umwandlung des Citronellals in dem Isopulegol nn und Schmidt[2]) eine cyklische Kondensation dar. Nach s und Roeder[3]) findet diese Reaktion in folgender Weise statt:

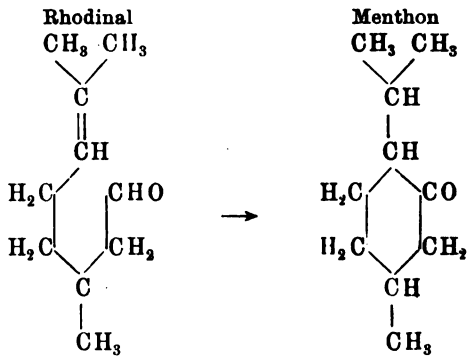


ßt man unter bestimmten Bedingungen Schwefelsäure auf in ther aufgelöstes Citral einwirken, so tritt unter aldolartiger nsation die Bildung eines ungesättigten, cyklischen Alkohols ein y[4]), welcher dann durch Einwirkung wässeriger Chlorzinklösung, serstoffsäure oder Schwefelsäure, in Cymol übergeht:

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2134 (1895). — [2]) Ibid. **30**, 22 . — [3]) Ibid. **32**, 3357 (1899). — [4]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 408).



Auch die Menthonsynthese aus Rhodinal, welche von Bouveault[1]) im Jahre 1900 ausgeführt wurde, gehört zu diesem Typus von Reaktionen:



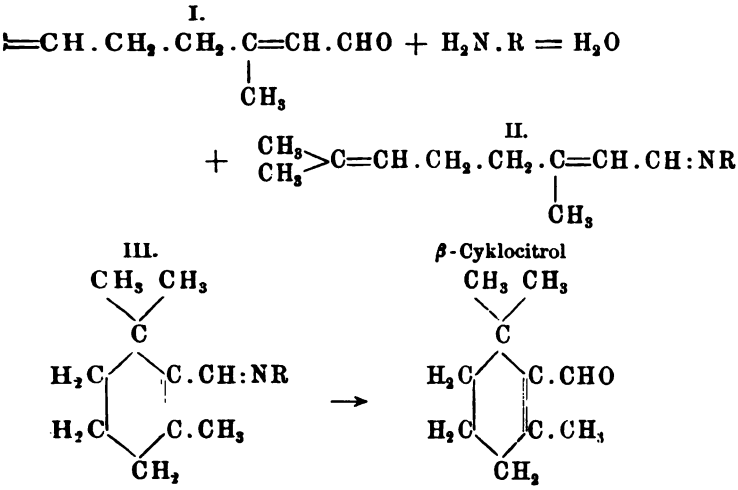
b) Synthesen von Tetrahydrobenzolderivaten[2]).

Die olefinischen Campherarten mit zwei Doppelbindungen sind zur Isomerisierung in Tetrahydrobenzolderivate geneigt. Beispiele für Reaktionen dieser Art sind folgende von Tiemann in Gemeinschaft mit Semmler, Schmidt und Krüger studierten Übergänge.

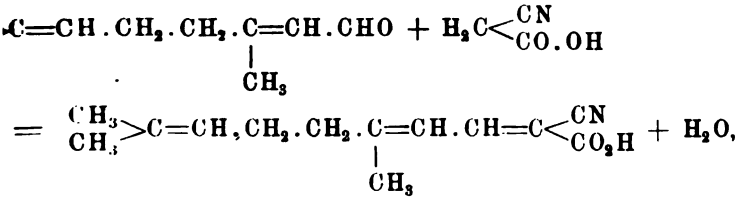
Wie oben hervorgehoben, geht das Citral durch die Einwirkung von Säuren in Cymol über. Wird aber die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe durch Anlagerung anderer Gruppen aufgehoben, so erfolgt die Kondensation in anderer Weise, indem Derivate des Tetrahydrobenzols entstehen. Die durch Kondensation von Citral (I.) mit primären Aminen entstehenden Citrylidenaminoderivate (II.) gehen durch Einwirkung von konzentrierten Säuren in cyklische Amine

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 463 (1900). — [2]) Vgl. Harries im Lehrbuch der organischen Chemie von Meyer-Jacobson, Bd. II, Tl. 1, S. 760, 82 840 (1903).

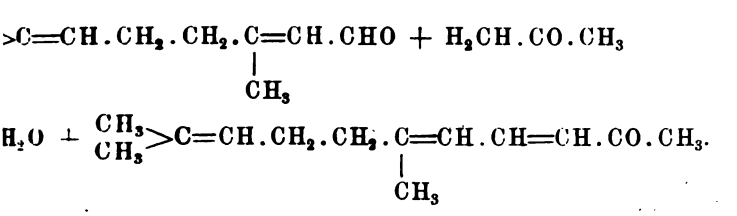
ungen (III.) über, woraus der Aminorest unter Regenerierung ehydgruppe nachher abgespalten werden kann. In dieser Art n die Cyklocitrale:



h kondensiert sich die Citrylidencyanessigsäure, welche in ler Weise entsteht:



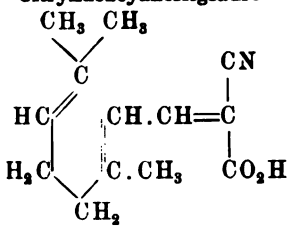
das Kondensationsprodukt des Citrals mit Aceton, das Pseudo-



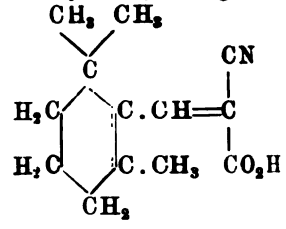
ersterem entsteht durch Behandlung mit Schwefelsäure ein Cyklo-derivat der Cyanessigsäure, woraus nach der Behandlung mit li Cyklocitral resultiert[1]):

[1]) Tiemann und Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 3719).

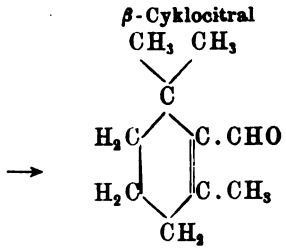
Citrylidencyanessigsäure



Cyklocitrylidencyanessigsäure

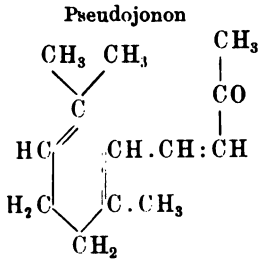


β-Cyklocitral

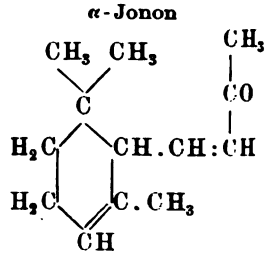


Die Kondensation des Pseudojonons zu dem cyklischen Jonon folgt ähnlich beim Kochen mit Schwefelsäure[1]):

Pseudojonon

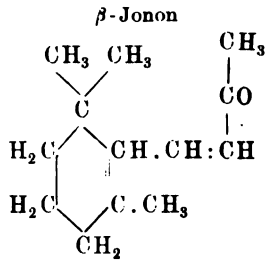


α-Jonon



β-Jonon

oder

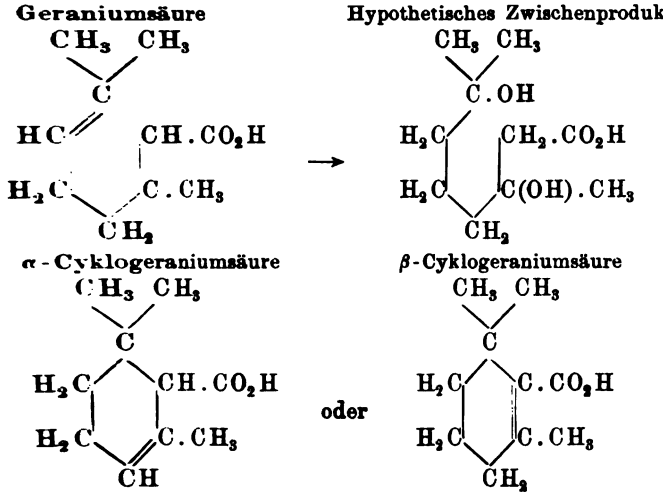


und zwar entsteht das α-Jonon in überwiegender Menge mit dünnter, β-Jonon mit konzentrierter Schwefelsäure.

Zu dieser Klasse von Umlagerungen gehört ferner die Verwand

[1]) Tiemann und Krüger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, (1893): D. R.-P. Nr. 73089, Kl. 12; Nr. 75128; ibid. **27**, Ref. 319, (1894); Tiemann, ibid. **31**, 808, 867, 1736, 2313 (1898); **32**, 827 (1 Tiemann und Schmidt, ibid. **33**, 3708 (1900).

aniumsäure in α- und β-Cyklogeraniumsäure[1]). Auch hier geht einlich der durch starke (70 Proz.) Schwefelsäure bewirkten ation eine Wasseranlagerung voraus:



Durch ähnliche Reaktionen, welche von aliphatischen Verbindungen nocyklischen führen, lassen sich auch dicyklische Körper monocyklischen aufbauen. Diese Reaktionen werden ausicher im speziellen Teil, unter den Darstellungsmethoden für ische Stoffe behandelt, weshalb wir hier nur auf das genannte tel verweisen.

[1]) Tiemann und Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2726 (1893); ann und Schmidt, ibid. 31, 881 (1898); Tiemann und Tigges, ibid. 713 (1900).

Zweiter Abschnitt.

Einfluß der Ringbindung auf die chemische Na der alicyklischen Verbindungen.

1. Einfluß der Natur des Ringkernes auf die Stabilität alicyklischen Kerne. Aufspaltung alicyklischer Verbindungen in aliphatisch

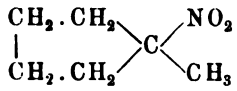
Bei der Besprechung der Spannungstheorie v. Baeyers (wurde schon einiges hierüber mitgeteilt. Hier soll eine Anzahl w Beobachtungen Platz finden, welche dieses interessante Kapit leuchten. Vorgreifend sei bemerkt, daß es überhaupt an vergleich zahlenmäßigem Material zur Beurteilung der relativen Beständigk verschiedenen Ringsysteme fehlt. Obwohl der Fünfring als b ständigste erscheint, da er sowohl bei höherer Temperatur aus an Ringen wie auch bei gewöhnlicher mit der relativ größten Leich aus offenkettigem Material entsteht, so sind andererseits auch Fä kannt, in denen die Bildung von Sechs- und sogar Siebenringen b zugt ist.

a) Umlagerung alicyklischer Kerne ineinander.

Wir beginnen mit dem Verhalten der alicyklischen Kohlenwa stoffe oder Naphtene, deren Umlagerungen besonders von Kish Zelinsky und Markownikow studiert worden sind.

Die Arbeiten Wredens haben gezeigt (vgl. S. 20), daß die N zole beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter hohem Druck un auf etwa 300° gesteigerter Temperatur in Cycloparaffine übergi Wreden erklärte diese Reaktion in der Weise, daß nur die sechs tenten Valenzeinheiten des Benzolkernes durch die Hydrierung akti und mit Wasserstoff gesättigt werden; die gegenseitige Lage der K stoffatome würde dabei keine Veränderung erfahren. Es ist das dienst Kishners, gezeigt zu haben, daß diese Ansicht irrig ist.

, daß das aus Benzol entstehende sogenannte Hexahydro-
Cyklohexan ist. Zu diesen Versuchen wurde er wahrschein-
lie Angabe v. Baeyers[2]) veranlaßt, daß das Cyklohexan bei
edet, während dem „Hexahydrobenzol" ein Siedepunkt von
kommt. Kishner zeigte, daß bei der Oxydation des letz-
Essigsäure eine Säure $C_5H_8O_4$ entsteht, und Markowni-
onowalow ermittelten, daß es beim Nitrieren in ein ter-
troprodukt, $C_5H_8(NO_2).CH_3$, übergeht, welches mit dem
t des Methylpentamethylens[3]):



amt.

schen war dieses Thema auch von Zelinsky[4]) in Angriff
worden. Dieser Forscher hatte 1895 die merkwürdige Be-
gemacht, daß beim kurzen Erhitzen des Jodides von Cyklo-
it Jodwasserstoffsäure (1,96) auf 230° eine Verbindung, C_6H_{12},
rird, welche nicht identisch ist mit dem Kohlenwasserstoff
r aus dem gleichen Jodid bei der Behandlung mit Zink und
entsteht. Das erste Produkt ist seinen Eigenschaften nach
ige von Hexamethylen und „Hexahydrobenzol" (Methylpenta-
), während in den letzteren ein bei 81° siedender Kohlen-
f vorliegt, der auch die übrigen Eigenschaften des Cyklohexans
durch war der Beweis geführt, daß bei höherer Temperatur
lich erhöhtem Druck eine Isomerisation des Sechsringes zu
ringe erfolgt.

Methylhexamethylen war Ähnliches zu beobachten. Als das
thylhexanon bereitete β-Methylhexanol mit Jodwasserstoff auf
tzt wurde, entstand außer dem neutralen Reaktionsprodukte,
ylcyklohexan, eine niedriger siedende Fraktion. Unter An-
des aus dem Alkohol erhaltenen Jodides und Steigerung der
ur nahm die Menge der letzteren erheblich zu. Als ferner
ger (zwischen 93° und 98°) siedende Hauptfraktion des bei
en Versuche erhaltenen Kohlenwasserstoffes, welche eine
der beiden Hauptprodukte der Einwirkung enthielt, mit dem
von neuem auf 270° erhitzt wurde, trat eine weitere Isomeri-
n, welche sich durch eine nicht unbeträchtliche Erniedrigung
fischen Gewichtes kundgab. Schließlich ließ sich bei der
behandlung der zweiten, bei 98 bis 102° siedenden Kohlen-
on, welche bei den ersteren Versuchen resultierte, bei 280 bis

---

rn. russ. phys.-chem. Ges. 26, 375 (1894); 29, 210 (1897). —
em. Pharm. 278, 111 (1893). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28,
). — [4]) Zelinsky, ibid. 30, 387, 1532 (1897). — [5]) Ibid 28, 1022

300° eine erhebliche Umwandlung konstatieren. Aus 5 g der in Ar genommenen Menge wurden folgende Fraktionen erhalten:

	Siedepunkt	
1.	93 bis 95°	c:a 1 g
2.	95 bis 97°	c:a 3 g
3.	97 bis 99°	weniger als 1 g

Da dem synthetisch dargestellten Methylcyklohexan der Siedep 101 bis 102° zukommt[1]), und die erhaltenen, niedriger siedenden Fr tionen gesättigten Charakter sowie die für C_7H_{14} berechnete Zusam setzung und Dampfdichte zeigen, so folgt hieraus, daß das pri entstehende, in der höher siedenden Fraktion vorhand Methylhexamethylen durch Jodwasserstoffsäure schon 270° und sogar noch niedriger eine Isomerisation in be auf den Ringkern erleidet. Nach den Versuchen Zelinsky es hierbei gleichgültig, ob man von einem Derivate des Methyl hexans oder von dem fertig gebildeten, in den höher sied Fraktionen schon vorhandenem Methylcyklohexan ausgeht. Zu merken ist ferner, daß die Isomerisierung ohne Bildung von h siedenden Kondensationsprodukten erfolgt, wie Zelinsky[2]) beson hervorhebt. Dies zeigt, daß die Umlagerung ohne tiefer greif dere Affizierung des Moleküles erfolgt und daß die Jodwas stoffsäure in diesem Falle nur als druckerzeugendes Ag wirkt. Geht man aber von dem Alkohol oder dem Jodid aus, so stehen Kondensationsprodukte in nicht unerheblicher Menge; das agens hat unter diesen Bedingungen eine andere Wirkung. Keinesf scheint eine Öffnung des Ringkernes stattzufinden.

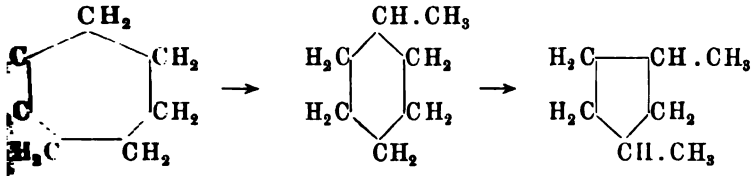
Da der bei der Umlagerung entstehende Kohlenwasserstoff n Zelinsky die Eigenschaften des Dimethylcyklopentans zeigt, so fi auch bei dieser Reaktion eine Umlagerung des Sechsringes in Fünfring statt.

Das 1,3-Dimethylcyklohexan erleidet bei 300° durch Jodwas stoffsäure eine analoge Isomerisation. Der entstehende Kohlenwas stoff hat bei unveränderter cyklischer Natur ein im Vergleich mit Ausgangsmaterial geringeres spezifisches Gewicht und einen niedrig Siedepunkt.

Zu ähnlichen Resultaten waren Markownikow und seine Schü gekommen[3]). Von erheblichem theoretischen Interesse ist der Nachw daß das sogenannte Suberyljodid oder Jodheptamethylen beim Erhit

[1]) Zelinsky und Generosow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, (1896); vgl. Zelinsky, ibid. 30, 1537 (1897). — [2]) Ibid. 30, 1535 (18 — [3]) Vgl. eine Zusammenstellung hierüber: ibid. 30, 1214 (1897).

odwasserstoffsäure auf 250° in das sogenannte Hexahydrotoluol eht[1]). Der Siedepunkt 97 bis 101° läßt vermuten, daß das Pro- ein Gemisch von Methylhexamethylen (Siedepunkt 101°) und Di- ylpentamethylen (Siedepunkt 91 bis 93°) darstellt. Die Reaktion daher in zwei Stadien statt:



Nach den Arbeiten des letztgenannten Forschers[2]) wird das Cyklo- nur dann zu Methylcyklopentan isomerisiert, wenn man von Derivate, z. B. Amino- oder Chlorcyklohexan, ausgeht. Der nwasserstoff selbst wird dagegen nicht isomerisiert. Zu demselben tat war Fortey[3]) mit reinem, aus amerikanischem Petroläther ten Cyklohexan gekommen. Dagegen gelang es Aschan[4]), ein- diese Umwandlung in Methylcyklohexan teilweise, und zwar durch ken des Cyklohexans in geschlossenem Rohre auf 300 bis 330°, zu ken. Auch von wasserfreiem Aluminiumchlorid wird das Cyklo- anscheinend zu Methylpentamethylen isomerisiert, und zwar schon halb 100°. Daß im vorigen Falle weder ein Druck in den Röhren, eine Färbung des Inhaltes vorhanden ist, noch eine Bildung von en Kondensationsprodukten stattfindet, ist hervorzuheben; dies , daß die Isomerisation ohne vorherige Loslösung der Kohlenstoff- e stattfindet, ähnlich wie sie sich bei einer Tautomerisierung ieht.

Reaktionen, welche auf einer Umlagerung des alicyklischen Kernes einen anderen beruhen, sind auch die früher (S. 30 ff.) erwähnten wandlungen von Oxybenzolverbindungen unter der Einwirkung von gen und Alkalien in Cyklopentanonderivate (Zincke und atzsch), sowie die Umlagerung des Hexaoxybenzols bzw. Trichinoyls Krokonsäure bzw. Leukonsäure (S. 16).

Die angegebenen Beispiele[5]) zeigen, daß in Übereinstimmung mit der Baeyerschen Spannungstheorie ein Bestreben besteht, bei höherer peratur und gesteigertem Druck die sieben- und sechsgliedrigen e in den Fünfring, und zwar anscheinend ohne vorherige Öffnung r Eingbindung, umzulagern.

Daß ausnahmsweise auch die Umwandlung des Cyklopentanringes den Cyklohexanring, und des Sechsringes in den Siebenring stattfindet,

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **22**, 77 (1890); **23**, 364, 547, 691 (1891). [2]) Ann. Chem. Pharm. **302**, 37 (1898). — [3]) Chem. Centralbl. 1897, II, 46. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **324**, 11 (1902). — [5]) Vgl. außerdem Chaner, Ber. d. deutsch chem. Ges. **31**, 400, 2006, 2246 (1898).

zeigen folgende Beispiele. Markownikow[1]) hat hervorgehoben, daß alle Naphtene bei der Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid in bromierte Benzolderivate überführbar sind. Die Reaktion verläuft um so leichter, je weniger kompliziert die Seitenketten der Kohlenwasserstoffe sind und dürfte nach folgender Gleichung stattfinden:

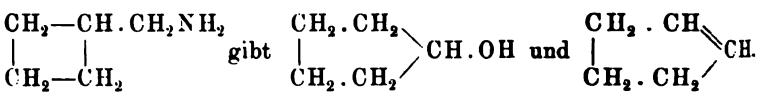
$$C_6H_{12-n}Br + Br_{12-n} = C_6Br_{6-n} + 6\,HBr.$$

Dabei bleiben die Seitenketten intakt; Umlagerungen können ferner bei der Reaktion eintreten. Ob die Bildung der Benzolderivate auch aus den Kohlenwasserstoffen des Cyklopentantypus erfolgt, ist indes unserer Ansicht nach nicht völlig sichergestellt.

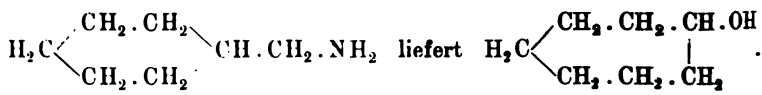
Ferner fand Markownikow[2]), daß das aus Suberon synthetisch dargestellte Cycloheptan, C_7H_{14}, bei der Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid in Pentabromtoluol übergeht, wodurch die Verwandlung eines Körpers mit dem Siebenring in den Sechsring des Benzols festgestellt ist.

Die zuletzt erwähnten Reaktionen sind mit den oben besprochenen Umlagerungen der Cyklohexane bzw. Cycloheptane in Verbindungen mit dem Fünfring nicht direkt vergleichbar, weil bei der Aluminiumbromidreaktion Benzolderivate entstehen und die Stabilitäts- bzw. Bildungsverhältnisse des Benzolkernes andere sind als bei den alicyklischen Kernen.

Über den Übergang des Sechsringes in den Siebenring liegt eine Beobachtung von Demjanow[3]) vor. Er hatte früher[4]) gefunden, daß durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Cyklobutylmethylamin, neben dem normalen Reaktionsprodukt, gleichzeitig Cyklopentanol und Cyklopenten entstehen:



Durch Einwirkung von Silbernitrit auf das Hydrochlorid des Cyklohexylmethylamins erhielt er dementsprechend Suberylalkohol oder Cycloheptanol, welches bei der Oxydation Suberon bzw. Pimelinsäure lieferte:



---

[1]) Compt. rend. **115**, 440 (1892). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 547 (1893); **34**, 904 (1902); Chem. Centralbl. 1894, I, S. 459; 1903, I, S. 568. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 166 (1904); Chem. Centralbl. 1904. I, S. 1214. — [4]) Ibid. 1903, I, S. 828; Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 26 (1903).

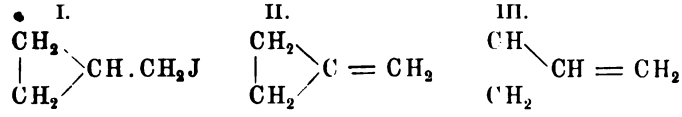
b) Aufspaltung alicyklischer Verbindungen in aliphatische und heterocyklische.

1. Aufspaltung des Tri- und Tetramethylenringes.

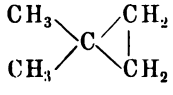
Bei den cyklischen Gebilden mit weniger als fünf Ringatomen ist der Isomerisierungsprozeß sonst nicht eingehender studiert. Wohl weiß man aber, daß besonders die Cyklopropanderivate, in einzelnen Fällen auch die Cyklobutanverbindungen, geneigt sind, auf Grund der in ihren Molekülen herrschenden Spannung in Verbindungen mit offener Kette überzugehen. Beispiele hierfür werden im folgenden gegeben.

Freund[1]) zeigte, daß das Trimethylen von Brom zu Trimethylenbromid aufgespalten wird; allerdings findet die Addition erheblich schwerer als an Propylen statt. Dagegen spaltet Jodwasserstoff es sogar sehr leicht zu Propyljodid auf. Nach Gustavson[2]) wirkt wasserfreies Brom auf trockenes Trimethylen sehr langsam ein. Zusatz von Wasser beschleunigt die Reaktion, welche noch schneller in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure verläuft. Gleichzeitig addiert sich Bromwasserstoff unter Bildung von Propylbromid. Als Produkt der Einwirkung entstehen geringe Mengen Propylenbromid und größere von Trimethylenbromid. Sonnenlicht beschleunigt sehr die Reaktion zwischen Trimethylen und Brom, und hierbei wird fast reines Trimethylenbromid gebildet. Doch ist der Trimethylenring gegen Bromwasserstoff ziemlich beständig. Erwähnt sei ferner, daß Demjanow[3]) bei der Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Trimethylenmethyljodid (I.) statt des erwarteten Trimethylenmethylens (II.) das aliphatische Erythren (III.) erhielt:

I. II. III.



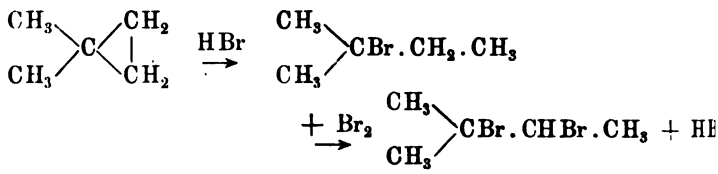
Dimethyltrimethylen von der Formel



wird von Brom energisch angegriffen, doch nicht direkt, sondern unter Vermittelung intermediär gebildeten Bromwasserstoffs. Das Produkt ist nämlich hier nicht das Dibromid, $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2Br$, sondern Trimethyläthylenbromid, $(CH_3)_2CBr.CHBr.CH_3$. Die Reaktion verläuft daher nach dem Schema (Gustavson[4]):

---

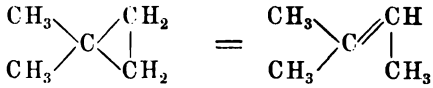
[1]) Monatsh. f. Chem. 3, 627 (1882). — [2]) Journ. prakt. Chem. [2] 62, 273 (1900). — [3]) Chem. Centralbl. 1903, II, S. 489. — [4]) Journ. prakt. Chem. [2] 62, 270 (1900); vgl. Gustavson und Popper, ibid. [2] 58, 458 (1899).



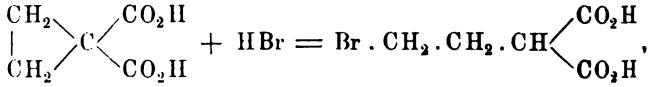
Nach Zelinsky und Zelikow[1]) reagiert das symmetrische 1, Trimethyltrimethylen sehr lebhaft mit Brom unter Bromwasser entwickelung und Aufspaltung des Ringes. Die Anhäufung von Me gruppen scheint daher die letztere Reaktion zu begünstigen.

Auch in bicyklischen Kombinationen läßt sich der Trimethylen durch geeignete Mittel leicht aufspalten (vgl. bei Caron, S. 127 Thujon, S. 187).

Beim Durchleiten von Trimethylen durch ein glühendes Glas konnte Tanatar[2]) nachweisen, daß es in Propylen übergeht, und Berthelot[3]) findet dies vollständig statt schon bei einer Temper von 550°. Ipatjew[4]) fand, daß Trimethylen, durch ein nur auf erhitztes, mit Eisenspänen gefülltes Glasrohr geleitet, bis auf 5(70 Proz. in Propylen überging. Kontaktsubstanzen, wie Platin und Aluminiumoxyd, bewirkten die Umwandlung schon von 10((Tanatar[5]), Ipatjew), unter Abschluß von Wasser erst bei 30(400° in erheblicherer Menge (20 bis 30 Proz.). Die Aufspaltung er bei dem Dimethyl-1-1-trimethylen unter Anwendung von Alumin oxyd bei etwa 350° vollständig, und zwar entsteht hierbei Trime äthylen (Ipatjew):



Im Hinblick auf diese Reaktionen ist die von Buchner[6]) he gehobene Beständigkeit der Carbonsäuren des Trimethylens, mit nahme der Trimethylen-1,1-dicarbonsäure, gegen aufspaltende Age bemerkenswert. Während die letztere durch konzentrierte Bromwa stoffsäure schon in der Kälte zu Bromäthylmalonsäure aufgespalten



ferner Brom bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen nimmt, beim kurzen Sieden mit mäßig verdünnter Schwefelsäure (in Carbobutyrolaktonsäure übergeht[7]), beim Destillieren teilweise, u

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2856 (1901). — [2]) Ibid. **29**, (1896); **32**, 702 (1899); vgl. Wolkow und Menschutkin, ibid. **31**, (1898). — [3]) Ann. chim. phys. [7] **20**, 27 (1900); Compt. rend. **129** (1899). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1063 (1902); **36**, 2014 (1 — [5]) Zeitschr. phys. Chem. **41**, 735 (1902). — [6]) Ann. Chem. Pharm. 198 (1895). — [7]) Fittig und Röder, ibid. **227**, 18 (1885); Perkin j Journ. Chem. Soc. **47**, 814 (1885).

Aufspaltung des Trimethylenringes, Butyrolakton liefert[1]), sowie bei der Digestion mit Natriummalonsäureester zu Butantetracarbonsäureester aufgespalten wird[2]), sind diejenigen Säuren des Trimethylens beständig, welche die Carboxyle an verschiedenen Kohlenstoffatomen enthalten. Die cis-1,2-Dicarbonsäure kann ohne Veränderung mit konzentrierter Salzsäure erhitzt werden, die trans-1,2,3-Tricarbonsäure wird weder von konzentrierter Bromwasserstoffsäure bei 100°, noch von Salzsäure bei 240° angegriffen. Die trans-1,2-Dicarbonsäure läßt sich bei der Behandlung mit Brom, selbst bei Gegenwart von Phosphor, bromfrei zurückgewinnen. Ebensowenig wird die trans-1,2,3-Tricarbonsäure, weder in wässeriger, noch in Chloroform- oder Eisessiglösung bei 130° angegriffen.

Auch beim Erhitzen mit Schwefelsäure zum Sieden bleibt die trans-1,2,3-Tricarbonsäure unangegriffen, die cis-1,2-Dicarbonsäure sogar noch bei 150°. Beim sechsstündigen Erhitzen für sich auf höhere Temperatur ist die trans-1,2-Dicarbonsäure beständig. Ferner lassen sich die Anhydride der entsprechenden cis-Säure und der trans-1,2,3-Tricarbonsäure unzersetzt überdestillieren.

Kötz, welcher in Gemeinschaft mit Stalmann[3]) einige Polycarbonsäuren des Trimethylens untersuchte, faßte die Wirkung verschiedener Substituenten, sowie die ihrer relativen Stellung auf die Aufspaltung des Trimethylenringes zusammen[4]). Er zog dabei das Trimethylen und diejenigen Derivate, welche sich durch Eintritt von Methyl, Phenyl, Acetyl, Benzoyl, Carboxyl sowie Alkoxyl herleiten, in Betracht und untersuchte ihr Verhalten hinsichtlich: a) des Erhitzens auf höhere Temperaturen; b) der Einwirkung von konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren; c) der Wirkung von Halogenen und d) des Einflusses des Wassers und verdünnter Säuren bei Temperaturen bis auf 210°. Das Resultat war folgendes.

A. Die Beständigkeit des Trimethylenringes wird durch die Einführung einer Alkylgruppe verringert, durch eine Carboxylgruppe vergrößert.

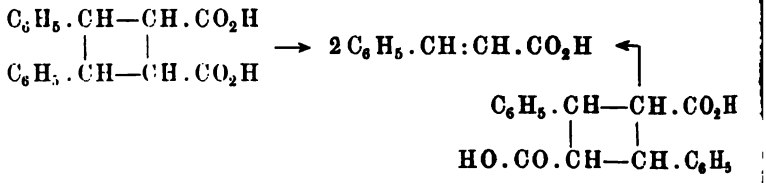
B. Bei mehrmaliger Substitution mit den gleichen Substituenten spielt die Verteilung eine Rolle: 1a) Über das Verhalten symmetrischer 1,2-Dialkyl- und 1,2,3-Trialkylverbindungen ist nichts bekannt. 1b) In dem unsymmetrischen 1,1-Dimethyltrimethylen ist eine Zunahme der Beständigkeit festgestellt. — 2a) Die symmetrischen Polycarbonsäuren sind sehr beständige Verbindungen. 2b) Von den unsymmetrischen Polycarbonsäuren zeigt nur die 1,1-Dicarbonsäure einen größeren Grad von Unbeständigkeit, während sich die anderen Säuren als Derivate der einfachsten symmetrischen Säure, der 1,2-Trimethylendicarbonsäure, sehr

[1]) Loc. cit. S. 21. — [2]) Bone und Perkin jun., Chem. Centralbl. 1895, I, S. 205. — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] 68, 156 (1903). — [4]) Ibid. 68, 174 (1903).

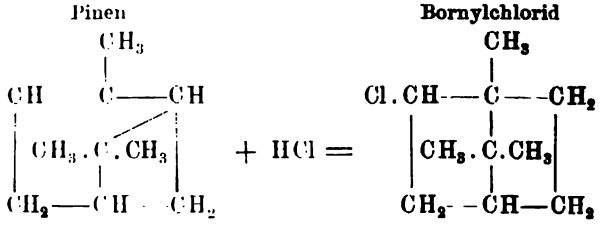
beständig erweisen. 2c) Bei gleichzeitiger Substitution durch Alkyl- (Phenyl-)Gruppen und Carboxylgruppen wird die Unbeständigkeit erhöht, soweit nicht die Anhydridbildung die Sprengung ausschließt. Auch läßt sich eine Zunahme der Unbeständigkeit mit der Anzahl von Carboxylgruppen beobachten.

Wir fügen hinzu, daß im allgemeinen das Vorkommen eines quaternär gebundenen Kohlenstoffatomes die Aufspaltbarkeit zu erhöhen scheint. Dies kommt, wie wir früher (S. 224) gezeigt haben, auch in der Pentamethylenreihe, bei den Campherderivaten zum Vorschein.

Im Vergleich mit den Trimethylenverbindungen sind die monocyclischen Tetramethylenderivate in bezug auf ihre Beständigkeit gegen aufspaltende Agenzien nicht eingehender untersucht. Die früher (S. 2[illegible]) erwähnte Verwandlung des Bromcyklobutans in 1,3-Dibrombutan durch Bromwasserstoff und der Übergang des Cyklobutylmethylamins in Cyklopentanol bzw. Cyklopenten (S. 28) stellen sich der Ringspaltung der Trimethylenverbindungen an die Seite. Gegen hydrolytische Reaktionen sowie gegen die Hitze scheinen die Cyklobutane beständig zu sein. Nur die hochsiedenden Diphenyltetramethylendicarbonsäuren, die Truxillsäuren, welche auch der Addition von Brom nicht fähig sind und in der Kälte auf alkalische Kaliumpermanganatlösung nicht einwirken, werden beim Destillieren zu Zimtsäure aufgespalten (Liebermann[1]):



Oftmals erweist sich der Tetramethylenring, wenn er mit anderen Ringen kombiniert ist, zur leichten Aufspaltung geneigt, z. B. in dem Pinen, welches ihn in Kombination mit einem Sechsring enthält, wird er schon in der Kälte von Halogenwasserstoffsäuren aufgespalten, und zwar geht der Tetramethylenring dabei, ohne daß Zwischenprodukte nachgewiesen werden können, in den Pentamethylenring über (S. 147), z. B.:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 124, 2253 (1889).

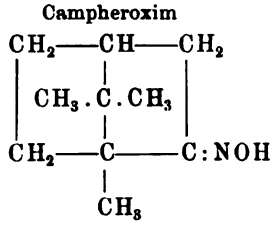
Es ist daher auch in diesem Falle die Bildung des Fünfringes, welcher die kleinste Spannung aufweist, begünstigt.

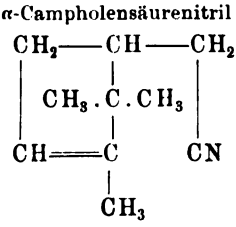
2. Aufspaltung von Penta-, Hexa- und Heptamethylenverbindungen in aliphatischen und heterocyklischen Körpern.

Unter den hierher gehörigen Reaktionen begegnen wir zunächst einer von ganz allgemeiner Natur, der Umwandlung der mono- bzw. dicyklischen Ketoxime in Nitrile von Fettsäuren bzw. monocyklischer Carbonsäuren.

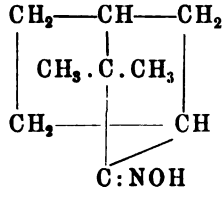
Bei der Besprechung des Camphers (S. 212) und seines Ringhomologen, des Camphenilons (S. 155), wurde schon hervorgehoben, daß die Oxime dieser bicyklischen Ketone beim Kochen mit Acetylchlorid unter Ringsprengung in monocyklische Nitrile übergehen:

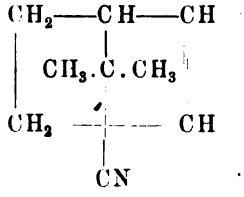
Campheroxim — $-H_2O$ = α-Campholensäurenitril





Camphenilonoxim — $-H_2O$ → Nitril der Camphoceensäure





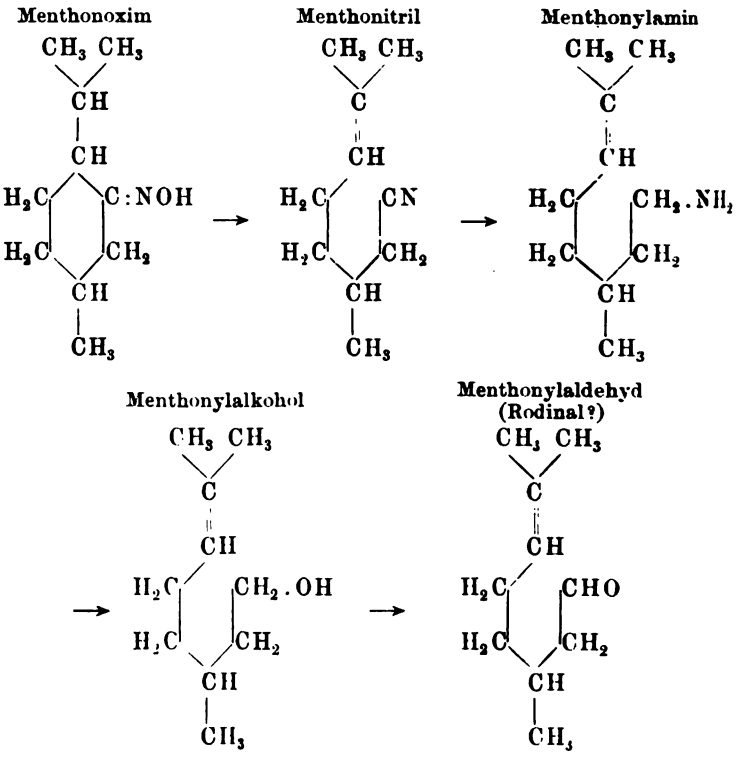
Die erstere Umwandlung wurde zuerst von Naegeli[1]) und von Goldschmidt und Zürrer[2]) beobachtet. Ein weiteres Beispiel lieferte Wallach[3]) bei dem Fenchonoxim, welches in Fencholensäure übergeht (S. 157).

Ähnlich verhalten sich auch Oxime monocyklischer Ketone. Das erste Beispiel von Reaktionen dieses Typus beobachtete Wallach[4]) 1894; er zeigte, daß das Menthonoxim durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd in ein aliphatisches, ungesättigtes Nitril, das Menthonitril übergeht. Daraus erhielt er durch Reduktion das Menthonylamin, welches mit salpetriger Säure in den Menthonylalkohol übergeht.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 497, 2981 (1883). — [2]) Ibid. **17**, 2071 (1884). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **259**, 329 (1890); **269**, 326 (1892). — [4]) Ibid. **277**, 154 (1893); **278**, 302 (1894); **296**, 120 (1897).

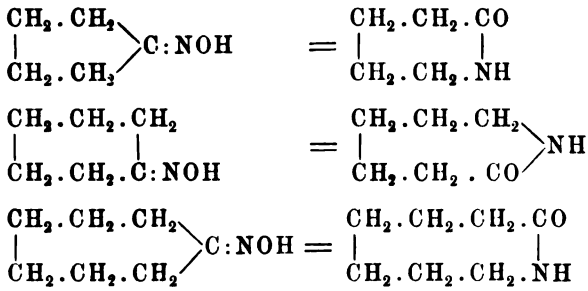
Letzteres liefert dann durch Oxydation den mit dem Citronellal isomeren und mit Rhodinal vielleicht identischen Menthonylaldehyd. Diese Reihe von Umwandlungen eines cyklischen Ketonoxims in Verbindungen vom Typus der olefinischen Campherarten läßt sich folgendermaßen formulieren:



Die Bildung von ungesättigten Nitrilen aus den cyklischen Ketoximen ist nach Wallach[1]) eine allgemeine Reaktion. Dabei scheint indes die Gliederzahl der ursprünglichen alicyklischen Kerne keinen ausgesprochenen Einfluß auf die Aufspaltbarkeit auszuüben. Wallach gewann aus dem Methylcyklohexanonoxim das Nitril einer Heptylensäure, $C_7H_{12}O_2$, aus dem Methylcyklopentanonoxim das Nitril einer Hexylensäure. Das Suberonoxim lieferte ein Heptylensäurenitril. $C_6H_{11}.CN$. Als Nebenprodukte entstehen cyklische Basen, und als Zwischenprodukte treten sogenannte Isooxime auf, welche cyklische Verbindungen mit schwach basischem Charakter und mit den Pyridonen bzw. Hydropyridonen vergleichbar sind.

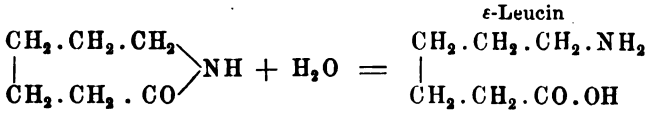
[1]) Ann. Chem. Pharm. 309, 1 (1899).

In einer späteren Abhandlung[1]) ging Wallach auf den Mechanismus der Reaktion näher ein. Er zeigte, daß die Isomerisation der ungesättigten Ketoxime mit Phosphorpentoxyd, besser mit konzentrierter, mit etwas Wasser oder Eisessig versetzter Schwefelsäure gelingt. Sie erfolgt nach dem Schema der Beckmannschen Umlagerung, nämlich stets so, daß sich der Stickstoff zwischen dem ursprünglichen Ketonkohlenstoff und einem benachbarten Kohlenstoffatom einschiebt, wobei ein Laktam entsteht. Aus dem Oxim eines Cyklopentanons geht somit ein Piperidon hervor, während aus den Oximen des Cyklohexanons und Cykloheptanons ähnliche heterocyklische Verbindungen mit sieben bzw. acht Atomen im Ringe entstehen, z. B.:

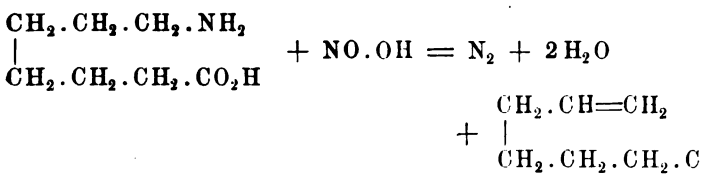


Die Isoxime (Laktame) lassen sich durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure leicht in die entsprechenden aliphatischen δ-, ε- und ζ-Amidosäuren aufspalten, z. B.:

Cyklohexanonisoxim — ε-Amidokapronsäure, ε-Leucin



Aus den salzsauren Salzen der Amidosäuren entstehen durch Einwirkung von Natriumnitrit ungesättigte Säuren der Ölsäurereihe, welche die doppelten Bindungen vom Carboxyl weiter entfernt enthalten. Aus der von Suberon entstehenden ζ-Amidoheptylsäure wird z. B. die Hepten-6-säure erhalten:



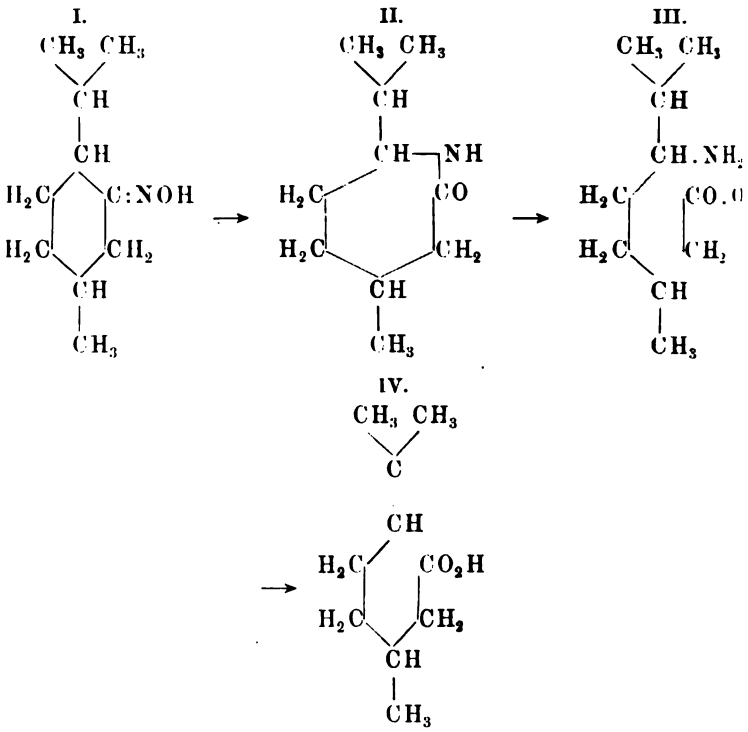
Als Nebenprodukte dieser ziemlich glatt, aber nicht quantitativ verlaufenden Umwandlung der Oxime in Isoxime treten in kleiner

[1]) Ann. Chem. Pharm. 312, 171 (1900).

Menge stark narkotisch riechende Basen auf. Die wasserlöslicl Isoxime zeigen gewisse Alkaloidreaktionen. Es entstehen z. B. i Jodwismuth-Jodkaliumlösung hochrote Niederschläge. Goldchlor wasserstoffsäure gibt charakterische, zunächst ölige, aber nachher kristallisierende Goldsalze der Formel $(R)_2HAuCl_4$, worin R das teiligte Laktam bedeutet.

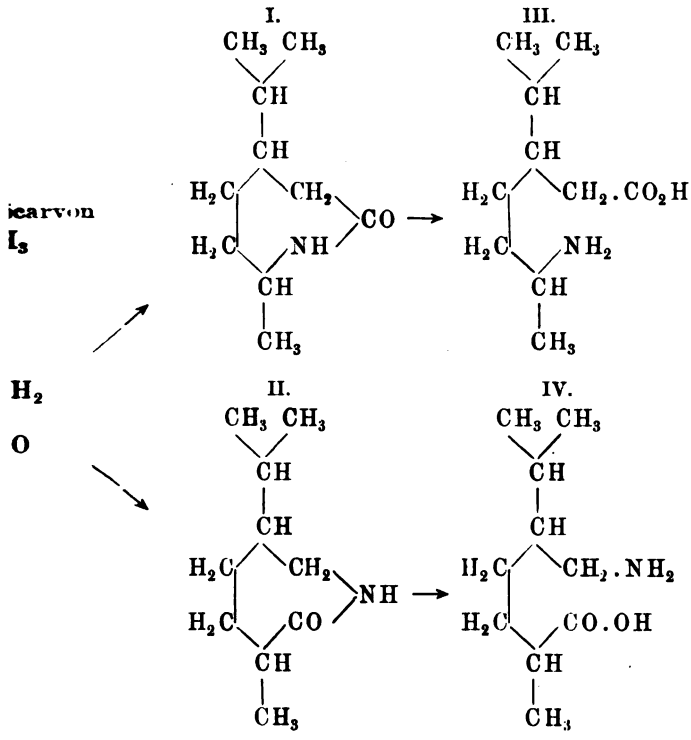
Die Isoxime (Laktame) lassen sich, außer zu Amidosäuren b ungesättigten Säuren, durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure Nitrile ungesättigter Säuren überführen (s. oben).

Die Oxime der komplizierteren Ketone der Terpenreihe verhal sich den einfacheren Cykloketonoximen ähnlich. Aus Menthonoxim entsteht das Menthonisoxim von der wahrscheinlichen Formel (II.), daraus die Amidodecylsäure (III.) sowie die Decylensäure (IV.):



Ähnlich verhält sich das Oxim des Tetrahydrocarvons[1]). Je n dem man dem erhaltenen Isoxim die Formel I. oder II. beilegt, l sich für die Amidosäure die Formel III. oder IV. voraussehen:

[1]) Wallach u. L. Fresenius, Ann. Chem. Pharm. **323**, 323 (190 vgl. auch über die Isoxime des Dihydroisophorons Wallach, Chem. Centr blatt 1904, II. 653.

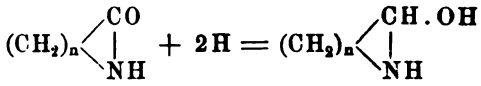


ersuch entschied zu Gunsten der Formeln I. und III. für die Reaktionsprodukte.

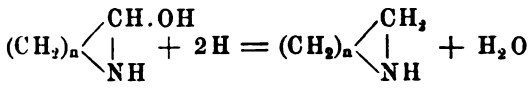
lem Äthylester der Amidosäure lassen sich mittels Salzsäure iumnitrit zu gleicher Zeit die Ester der Decylensäure, C_2H_5, und der Oxydecylsäure, $C_{10}H_{18}(OH)O_2 . C_2H_5$, erhalten. er hat Wallach[1]) das Verhalten der Isoxime bei der Reduk- ert. Werden sie mit Phosphorpentachlorid behandelt, und die Chlorverbindungen reduziert, so treten, wenn auch nicht cht. sauerstofffreie Basen von komplizierterem Bau auf. Werden Isoxime direkt reduziert, am besten mit metallischem Natrium alkohol in der Wärme, so entstehen die entsprechenden Polymine direkt. Aus Cyklopentanonisoxim gelangt man z. B. lin, aus dem Isoxim des Cyklohexanons zu Hexamethylenimin. produkte treten das Natriumsalz der dem Laktam zugehörigen ien Amidosäure und sauerstoffhaltige Basen, Alkamine, auf. e des ersteren Produktes ist desto größer, je mehr das Laktam altung geneigt ist. Die Alkamine werden namentlich bei den erigen Ringsystemen gebildet. Es ließ sich in den einzelnen

n. Chem. Pharm. 324, 281 (1902).

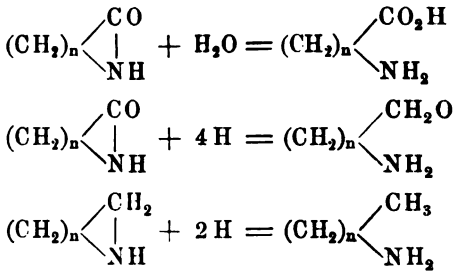
Fällen nicht sicher nachweisen, ob die Bildung der Alkamine nu eine Reduktion der Gruppe —CO— zu —CH.OH— aufzufasser oder ob gleichzeitig eine Aufspaltung des Ringes unter Bildung phatischer Alkine eintritt. Im ersten Falle findet die Reduktion den Gleichungen:



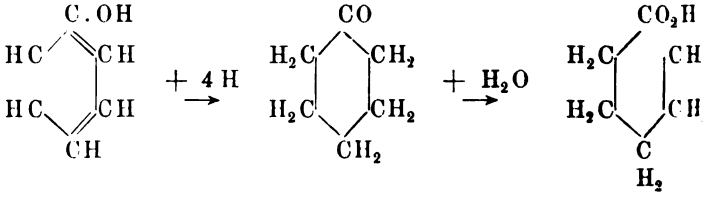
und



statt. Falls eine Ringsprengung erfolgt, sind folgende Produkt erwarten:



Einen interessanten Fall bietet die von Drechsel[1]) beobac Aufspaltung des sechsgliederigen Ringes, welche unter dem Einflu galvanischen Stromes bei dem Phenol stattfindet. Als erstes Pr bildet sich hierbei Cyklohexanon (S. 54), welches dann hydrolytisc normaler Capronsäure umgewandelt wird:



Wie schon früher (S. 31) hervorgehoben, findet die Aufspal fünf- und sechsgliederiger Systeme um so leichter statt, je st stoffhaltiger der Kern ist. Dies geht besonders aus den ausführli Untersuchungen von Zincke und Hantzsch (S. 30 ff.) über die wirkung von Halogenen in Gegenwart von Alkalien hervor.

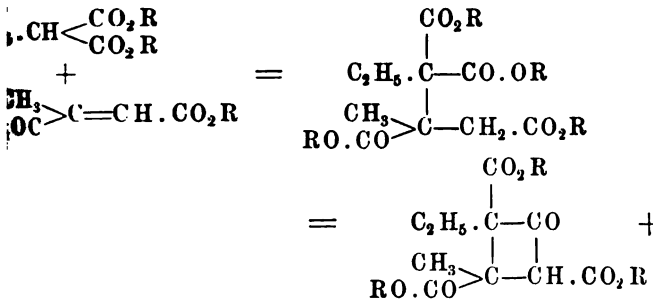
[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 38, 71 (1888).

elative Bildungsleichtigkeit verschiedener Ringsysteme.

nen Einblick in die Stabilität verschiedener gesättigter Kohlenge gewährt auch die Leichtigkeit, mit welcher sie aus geeigneten tigen Verbindungen entstehen.

ei der Darstellung cyklischer Ketone (vgl. S. 86) wurde schon tig gefunden, daß Ketone mit drei oder vier Kohlenstoffatomen ge nicht entstehen können. Wahrscheinlich spielt doch die bei ckenen Destillation nötige hohe Temperatur dabei mit. Die der Bernsteinsäure und Glutarsäure geben daher nicht Ring-. Dagegen konnten derartige Gebilde mit fünf, sechs und sieben omen aus den Salzen der Adipinsäure, Pimelinsäure und Kork- dargestellt werden. Von diesen entstehen die Cyklopentanone exanone am leichtesten, während die Ausbeute an Cycloheptanon lein ist.

Nach einer Untersuchung von Michael[1]) bilden sich doch Ketote des Cyklobutans, unter Umständen sogar sehr leicht, und zwar Kondensation von Natriumverbindungen der Alkylmalonsäureester den Estern ungesättigter aliphatischer Säuren. In dieser Weise rt Natriumäthylmalonsäureester mit Citrakonsäureester nach folm Schema:



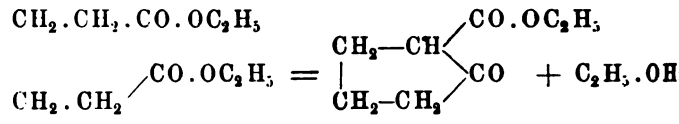
Die Natur der in den Komponenten vorhandenen Gruppen übt n bestimmten Einfluß auf die Kondensation aus. Aus Natriumäthylonsäureester und Crotonsäureester ist die Ausbeute nur gering, betend mehr bildet sich aus dem Fumarsäureester, und bei dem Citraäureester verläuft die Kondensation leicht und vollständig. Andererliefert der Natriummethylmalonsäureester mit dem Fumarsäuree eine viel geringere Ausbeute als der Natriumäthylmalonsäureester. e, diese Kondensation begünstigende Seitenketten sind also die oxäthylgruppe, die Methyl- und in noch stärkerem Grade die ylgruppe.

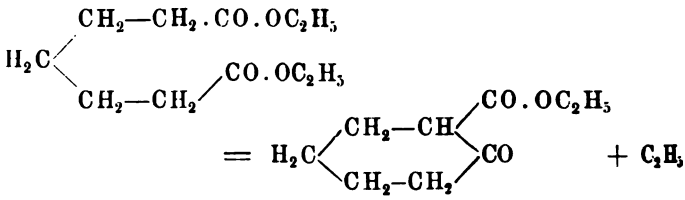
Die Versuche Dieckmanns, cyklische β-Ketonsäureester aus den

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 3741 (1900)

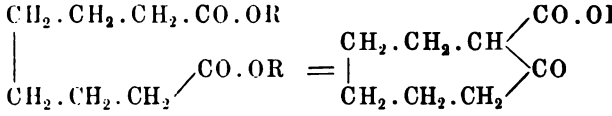
Estern der zweibasischen aliphatischen Säuren in der Art der A essigestersynthese zu gewinnen, gewähren auch einen Einblick in Stabilitätsverhältnisse ringförmiger Systeme.

Durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Adipinsä und Pimelinsäurediäthylester[2]), unter Zusatz von einigen Tropfen A hol, kommt die Kondensation leicht zu Stande:





Die Produkte entstehen in diesen Fällen in guter Ausbeute, der Pimelinsäure in einer Menge von über 60 Proz. der Theorie. gegen lieferte der Glutarsäureester, welcher zum β-Ketotetrameth carbonsäureester führen müßte, nur durch die empfindliche Ferrichl reaktion nachweisbare Spuren vom Ketoester. Auch blieb die A der aus Korksäureester entstandenen β-Ketoheptamethylencar säureester:



weit hinter der bei den Adipin- und Pimelinsäureestern erhaltenen A beute zurück. Beim Azelaïnsäureester und Sebacinsäureester war Bildung der entsprechenden β-Ketocarbonsäureester mit acht- neungliederigem Ringe überhaupt nicht nachweisbar[3]). Es besteht d nach, in Übereinstimmung mit der v. Baeyerschen Spannungsth ein Widerstand, sowohl gegen die Bildung eines viergliederigen, auch gegen die eines acht- und neungliederigen Ringkernes.

Ähnlich fand Aschan[4]), daß, während Adipinsäure bei sehr la samem Destillieren unter gewöhnlichem Druck bis zu etwa 50 Proz. Ketopentamethylen übergeht:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 965 (1894). — [2]) Ann Chem. Pha 317, 28 (1901). — [3]) Vgl. Miller und Tschitschkin, ibid. 307, 382 (19 — [4]) Privatmitteilung.

$$\begin{matrix}CH_2.CH_2.CO_2H\\|\\CH_2.CH_2.CO_2H\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.CH_2\\|\\CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!CO + CO_2 + H_2O,$$

Korksäure nur einige Prozente des Ketoheptamethylens (Suberons) und bei der Azelaïnsäure war die Ketonbildung überhaupt nicht merken. Die beiden letzteren Säuren spalten zwar auch Kohlen- und Wasser ab, die Produkte sind aber größtenteils ungesättigte . Aus der Korksäure entstand außerdem Oenanthylsäure vom nkt 222°:

$$\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H\\|\\CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H\end{matrix} = CO_2 + \begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_3\\|\\CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H\end{matrix}$$

r „Säurespaltung" der oben erwähnten β-Ketocykloparaffinester nzentriertem Alkali werden die ursprünglichen Säuren der Oxal- ihe zurückgebildet (Dieckmann), z. B.:

$$\begin{matrix}CH_2.CH\!<\!\begin{matrix}CO.OR\\CO\end{matrix}\\|\\CH_2.CH_2\end{matrix} + 2KOH = \begin{matrix}CH_2.CH_2.CO_2K\\|\\CH_2.CH_2.CO_2K\end{matrix} + R.OH.$$

Ferner ist das Verhalten der β-Ketonsäureester der Penta- und ethylenreihe gegen konzentriertes Ammoniak in der Kälte von nerheblichem theoretischen Interesse. Die Ester der Penta- enreihe werden dabei zu Amiden der Adipinsäurereihe auf- ten, z. B.:

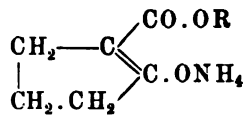
$$\begin{matrix}CH_2.CH\!<\!\begin{matrix}CO.OR\\CO\end{matrix}\\|\\CH_2.CH_2\end{matrix} + 2NH_3 = \begin{matrix}CH_2.CH_2.CO.NH_2\\|\\CH_2.CH_2.CO.NH_2\end{matrix} + R.OH,$$

nd die der Hexamethylenreihe Analoga des β-Aminocrotonsäure- liefern (Dieckmann):

$$\begin{matrix}CH_2.CH\!<\!\begin{matrix}CO.OR\\CO\end{matrix}\\|\\CH_2.CH_2\end{matrix} + NH_3 = H_2O + H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2.CH\!<\!\begin{matrix}CO.OR\\C:NH\end{matrix}\\|\\CH_2.CH_2\end{matrix}$$

$$\text{oder } H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2.C\!<\!\begin{matrix}CO.OR\\C.NH_2\end{matrix}\\|\\CH_2.CH_2\end{matrix}$$

Die daraus hervorgehende, leichter eintretende Ringsprengung bei entamethylenderivaten ließe sich vielleicht dadurch erklären, daß etopentamethylenderivate mehr enolisiert seien — was auch aus on Dieckmann beobachteten Bildung von unbeständigen Ammo- salzen bei den Estern dieses Typus hervorzugehen scheint:



Durch Eintritt der doppelten Bindung würde die Spannung in
Pentamethylenring stärker werden, daher die Aufspaltbarkeit
Ester der Hexamethylenreihe bilden dagegen keine Ammoniumsal

Übrigens zeigen die cyklischen β-Ketonsäureester eine gr
Acidität als ihre Analoga mit offener Kette, die mono-Alkylaceto
ester. Während letztere in wässeriger Alkalilauge nur unvollko
löslich sind und keine Kupfersalze bilden, so lösen sich die cykli
Ketonsäureester der Penta- und Hexamethylenreihe in der berech
Menge wässeriger Alkalilauge klar auf und sind in Kupfersalze
führbar. Die durch die cyklische Struktur bedingte bedeutende
nahme der sauren Eigenschaften scheint eine allgemeine Erschei
zu sein. Auch v. Schilling und Vorländer[1]) beobachteten dies
Unterschied, und zwar bei den cyklischen und aliphatischen 1,3-Dike
Wenn die Stärke der Acidität von der Begünstigung der Enolform
hängt, so folgt hieraus, daß die Enolform bei den β-Ketonsäure
der Pentamethylenreihe eine größere Bildungstendenz hat; dann f
die schwächer enolisierten Ester der Hexamethylenreihe und schli
die der Heptamethylenreihe, deren Acidität noch schwächer ausge
zu sein scheint. Die Enolisierbarkeit würde somit von der Zahl
Ringglieder abhängig sein (Dieckmann).

Auch bicyklische Pentamethylen-β-ketonsäureester zeigen,
Brühl[2]) bei den Camphocarbonsäureestern fand, eine erhebliche Ab
löslichkeit, welche doch mit dem Gruppengewicht des Alkyls sch
abnimmt. Der Methylester löst sich in der berechneten Menge
normaler Kalilauge momentan auf. Der Äthylester ist in Natronl
nur unbedeutend löslich[3]), der Amylester dagegen ganz unlöslich.

2. Einfluß der Ringbindung auf den allgemeinen chemisch Charakter der alicyklischen Verbindungen.

In den vorigen Kapiteln ist auf die dem Sättigungsgrade
sprechende Analogie der alicyklischen Verbindungen mit den ali
tischen wiederholt hingewiesen worden. Dies war das Hauptergeb
der ersten eingehenderen Untersuchungen in der alicyklischen R
(vgl. S. 44). Auf seine Untersuchungen über die hydrierten Te
phtalsäuren gestützt, hat v. Baeyer[4]) hierüber unter anderem folge
ausgesprochen:

[1]) Ann. Chem. Pharm. 308, 184 (1900). — [2]) Ber. d. deutsch. ch
Ges. 35, 3512 (1902). — [3]) Vgl. Claisen, Sitzungsber. der Bayer. Akad.
456 (1890). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 245, 120 (1888); 251, 257 (1889).

. . . „Die Di- und die Tetrahydroterephtalsäuren tragen durchaus den Charakter ungesättigter fetter Säuren." Und ferner: „Die zehn Hydroterephtalsäuren zeigen in dem Grade als ins kleinste Detail das Verhalten der ungesättigten und gesättigten Säuren der Fettreihe, daß es möglich gewesen ist, auf Grund der bei den Hydroterephtalsäuren gemachten Beobachtungen neue Reaktionen bei den ungesättigten Säuren der Fettreihe vorherzusagen."

Ähnliches wurde von Bamberger, anläßlich seiner Arbeiten über die Hydrierungsprodukte der Naphtylamine und Naphtole, beobachtet (vgl. S. 59). Er gab seinen Beobachtungen folgenden Ausdruck[1]):

Wenn von den Kohlenstoffsystemen des Naphtalins und seiner Derivate das eine vier Wasserstoffatome aufnimmt, so übernimmt es dadurch die Funktionen einer offenen (aliphatischen) Kette.

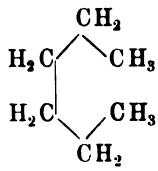
Doch ist zu bemerken, daß Bamberger kleinere Verschiedenheiten zwischen den von ihm studierten ac-Tetrahydronaphtylaminen sowie ac-Tetrahydronaphtolen und den aliphatischen Aminen und Alkoholen beobachtete. Die ac-Tetrahydronaphtylamine bilden nämlich mit salpetriger Säure sehr beständige Nitrite, welche ohne Zersetzung gekocht werden konnten[2]), während primäre aliphatische Amine bekanntlich schon bei niedrigerer Temperatur in Alkohole übergehen. Bezüglich der sekundären alicyklischen Alkohole fanden Bamberger und Lodter[3]) die früher von Arth[4]) beobachtete Eigentümlichkeit des Menthols bestätigt, daß jene die Eigenschaften primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole in sich vereinigten. Besonders sei die stark ausgeprägte Neigung der sekundären alicyklischen Alkohole, die Elemente des Wassers abzuspalten, nochmals erwähnt.

Die seitens v. Baeyers und Bambergers[5]) beobachtete Analogie zwischen den alicyklischen und aliphatischen Verbindungen fand auch in den Lehrbüchern Eingang. Um sie zu erklären, nahm Krafft[6]) eine entsprechende Gleichheit in der Struktur an. Die überaus große Ähnlichkeit in den physikalischen und chemischen Eigenschaften führt dazu, „die aliphatischen Verbindungen, in gleicher Weise wie die hydrocyklischen (alicyklischen), als Ringsysteme, und zwar als offene, unter günstigen Bedingungen indessen leicht schließbare Ringsysteme zu betrachten". Er vergleicht daher z. B. das Hexan mit dem Hexamethylen, den Dulcit mit dem Inosit, die Δ'-Tetrahydrophtalsäure mit der Pyrocinchonsäure:

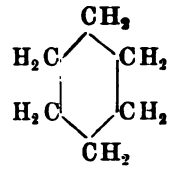
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **257**, 16 (1890). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 836, 847 (1888); **22**, 770 (1889). — [3]) Ibid. **23**, 197 (1890). — [4]) Ann. chim. phys. [6] **7**, 496 (1886). — [5]) Vgl. auch Markownikow, Journ. f. prakt. Chem. [2] **45**, 565 (1892). — [6]) Organische Chemie. Erste Aufl., S. 277 ff. (1893); Zweite Aufl., S. 390 ff. (1896); Dritte Aufl., S. 395 ff. (1901); Vgl. V. Meyer, Lehrbuch der organ. Chem. 2, 10; Hollemann, Lehrb. d. org. Chem., S. 292 (1899).

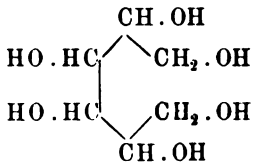
Hexan



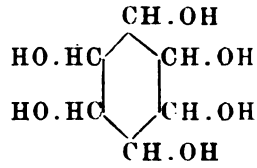
Hexamethylen



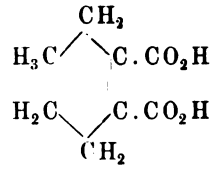
Dulcit



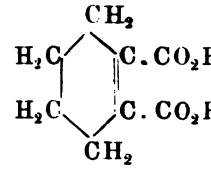
Inosit



Pyrocinchonsäure

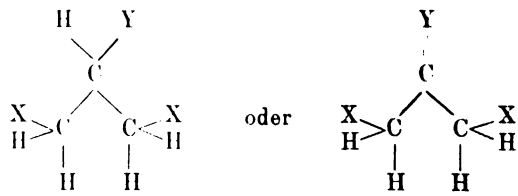


Δ^1-Tetrahydrophtalsäure



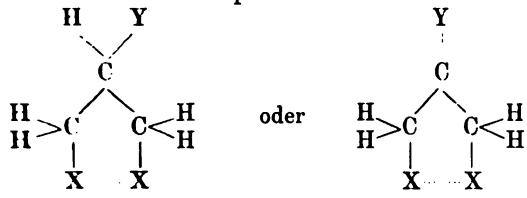
Als sich die Kenntnisse über die alicyklischen Verbindunge mehrten, gelangte man mehr und mehr zu der Überzeugung, da Ähnlichkeit zwischen den aliphatischen und alicyklis Verbindungen nur eine graduelle und meistens nur qua tive ist. Dies wurde zuerst von Petrenko-Kritschenko in Reihe von Abhandlungen mit aller Schärfe ausgesprochen[1]). Er s daß schon von theoretischen Erwägungen ausgehend, ein Unter in der Reaktionsfähigkeit vorhanden sein muß[2]):

„Beschäftigen wir uns mit der Frage des Einflusses der St tuenten auf den Gang der typischen Reaktionen der cyklischen und Verbindungen. Ob wir die freie Rotation der Kohlenstoffatome u allgemeine Achse oder den Stillstand der Bewegung in einer, aber cyklischen Konfiguration annehmen, in beiden Fällen können in Molekül



[1]) Journ. prakt. Chemie [2] **61**, 431 (1900); **62**, 315 (1900); B deutsch. chem. Ges. **34**, 1699, 1702 (1901); vgl. **Krafft**, Journ. prakt. [2] **62**, 75 (1900). — [2]) Ibid. **61**, 434 (1900).

·Gruppen auf die Funktion Y Einfluß haben, denn sie können sich er korrespondierenden oder nahezu korrespondierenden Lage len. Ganz anders, wenn die X-Gruppen Ringglieder werden; sie nen sich von der Einflußsphäre von Y":



. . . „Wir können voraussagen, daß die hemmende Wirkung der ruppen auf Y in dem cyklischen Molekül, in dem die X-Gruppen der Einflußsphäre auf Y entfernt sind, kleiner sein muß, als in offenen. Auf solche Art muß die Reaktionsfähigkeit der Funktion den oben beschriebenen cyklischen Verbindungen höher sein, als n entsprechenden Verbindungen mit offener Kette."

Petrenko-Kritschenko zeigte zunächst an der Hand einiger Menschutkin[1]) studierter Beispiele über die Geschwindigkeitsstante (K) bei der Addition von Allylbromid an den folgenden alischen und cyklischen Aminen, daß die von ihm hergeleitete Regel r Tat zutrifft:

Amino-2-pentan Amino-3-pentan

$H_2N.CH<^{CH_3}_{CH_2.CH_2.CH_3}$ ($K = 1189$) $H_2N.CH<^{CH_2.CH_3}_{CH_2.CH_3}$ ($K = 672$)

Amino-2-propan

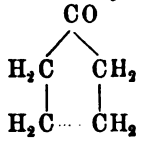
$H_2N.CH<^{CH_3}_{CH_3}$ ($K = 1257$)

Dagegen ist für

Aminocyklohexan

$H_2N.HC<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}>CH_2$ ($K = 1309$).

Ferner wies Petrenko-Kritschenko auf folgende Erscheinung Aceton und die Ketone mit einer Methylgruppe, welche also die meine Formel $CH_3.CO.CH_2.R$ besitzen, vereinigen sich mit Natbisulfit. Werden aber Alkyle auch in das zweite Methyl eingeführt, so daß Ketone der Formel $R.CH_2.CO.CH_2R$ erhalten werden, erschwindet allmählich die Fähigkeit, mit Natriumbisulfit zusammenzeten. Dagegen vereinigen sich alicyklische Ketone des Typus:



Cyklopentanon, Cyklohexanon, Suberon, Ketotetrahydronaphtalin, etohexamethylen, leicht mit dem Bisulfit.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 1423 (1898).

Von den quantitativen Bestimmungen **Petrenko-Kritschenko**[1]) über die Geschwindigkeit der Hydrazon- und Oximbildung bei aliphatischen und alicyklischen Ketonen haben die folgenden Interesse, weil sie zeigen, daß bei jenen der Verbrauch an Phenylhydrazin und Hydroxylamin (die Zahlen sind pro Stunde in Prozenten berechnet) kleiner ist wie bei diesen:

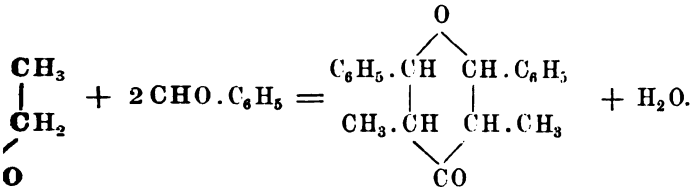
	Phenylhydrazin	Hydroxylamin
$CH_3.CO.CH_3$	70	82
$CH_3.CO.CH_2.CH_3$	49,1	75
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$	42	72,4
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	42	70
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	39	70
$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$	34	69
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$	22	60
$H_2C{-}CO{-}CH_2$ $H_2C{-}CH_2.CH_2$	58	86
$H_2C{-}CO{-}CH_2$ $H_2C{-}CO{-}CH_2$	63	88

In zwei weiteren Arbeiten hat der genannte Autor[2]) die Reaktionsfähigkeit der cyklischen Ketone mit vier-, fünf-, sechs-, sieben- und achtgliederigen Ringen gegen Phenylhydrazin messend verfolgt und seine früheren Resultate bestätigt gefunden. Eine Ausnahme bildet der Cyklopropanring. Ferner zeigte sich die Aufnahmefähigkeit der cyklischen Ketone für Kaliumhydrosulfit quantitativ höher als die der aliphatischen.

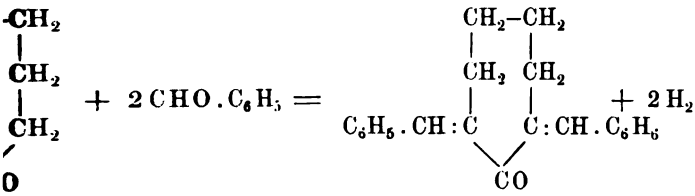
Ein verschiedenes Verhalten zeigen die cyklischen Ketone, im Vergleich mit den ähnlich konstituierten aliphatischen (mit Ausnahme von Aceton und derjenigen Ketone, welche eine Gruppe $CH_3.CO-$ enthalten), auch in bezug auf die Kondensation mit Benzaldehyd (Vorländer[3]). Während Cyklopentanon durch Alkali leicht zu einer Dibenzylidenverbindung kondensiert wird (Gleichung I.), bildet das Diäthylketon unter ähnlichen Bedingungen nicht das entsprechende Derivat, sondern (nach der Gleichung II.) ein Diphenylhydropyronderivat:

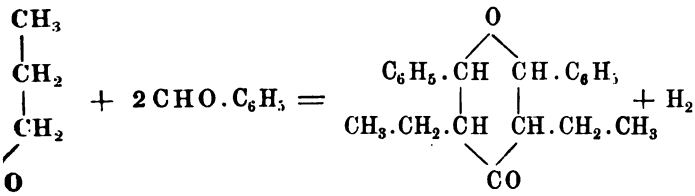
I. $$\begin{array}{l} CH_2{-}CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad CO \end{array} + 2\,CHO.C_6H_4 = \begin{array}{l} \quad\quad CH_2{-}CH_2 \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ C_6H_5.CH{:}C \quad C{:}CH.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad\quad\quad\quad CO \end{array} + 2\,H_2O.$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1699, 1702 (1901). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 146, 406 (1903). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2261 (1897); Vorländer und Hobohm, ibid. **29**, 1352, 1836 (1896).



elbe Unterschied zeigt sich auch zwischen Suberon (III.) und eton (IV.):





läuder resumiert seine Untersuchungen dahin, daß fünf-, sechsengliederige, ringförmige, symmetrisch alkylierte Ketone sich nicht ringförmigen, wie Acetondicarbonsäureester, Diäthylketon, keton unterscheiden; die Benzaldehydreaktion wird vielleicht a die Abwesenheit der Gruppe —CO.CH_3 in anderer Art erkt) zur Beantwortung der Frage beitragen können, ob der Rest CO.CH_2— in einem Keton als ringbildender Bestandteil entkt oder nicht.

er die Angreifbarkeit der alicyklischen Verbindungen im Vergleich Paraffinen und Benzolen durch die gewöhnlichen substituierenzien, die Salpetersäure, die Schwefelsäure und die Halogene, ur wenige durch Zahlen illustrierte Untersuchungen vor. Für emeine Charakteristik der ersteren wären Forschungen dieser r wünschenswert. Im allgemeinen nehmen die Cycloparaffine Hinsicht eine Stellung zwischen den Paraffinen und den Ben. Während die Paraffine nur schwierig angegriffen werden, Substitution bei den gesättigten alicyklischen Kohlenwassereichter, wenn auch im allgemeinen nicht so leicht ein, wie Benzolen. Ein vorzüglicher Kenner der Cycloparaffine, sky, äußert über das Hexamethylen in dieser Hinsicht folgendes[1]):

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2803 (1901).

„Obgleich eine vollständige und allseitige Untersuchung des H... methylens noch aussteht, kann man doch nicht mit der Meinung, ... das chemische Verhalten des Hexamethylens ganz dasjenige eines ... sättigten paraffinartigen Kohlenwasserstoffs sei, einverstanden ... Hexamethylen ist viel reaktionsfähiger als die Paraffinkohlenwasserst... was durch seine cyklische Struktur bedingt wird; diese letztere b... es in nahe und unmittelbare Beziehung mit Benzol und gibt ihm ... einigen seiner Derivate solche Eigenschaften, die nur für Benzol ... dessen Homologe charakteristisch sind. Der Übergang von H... methylen in Hexan geht viel schwieriger vonstatten, als von H... methylen zu Benzol."

Diesen Äußerungen können wir uns aus eigener Erfahrung v... anschließen. Soweit diese reicht und aus den Literaturangaben her... geht, läßt sich folgendes über die relative Substituierbarkeit der ... Stammreihen sagen.

Während normales Hexan von kochender konzentrierter Salpe... säure (1, 4) nur schwierig angegriffen und gespalten wird, geht Cy... hexan binnen einigen Tagen fast vollständig in Adipinsäure über. ... diese Oxydation eine vorangehende Nitrierung voraussetzt, so ... hieraus, daß Cyklohexan schon unter 100° von Handelssalpeter... nitriert wird. Die Nitroprodukte lassen sich in dem bei vorze... Abbrechung der Operation vorhandenen Öle nachweisen. Rauch... Salpetersäure nitriert bzw. oxydiert ebenfalls das Hexamethylen s... bei etwas erhöhter Temperatur, wobei Hexan unangegriffen bleibt. A... ganz verdünnte Salpetersäure (1,075) scheint ersteres bei etwa 120° ... Rohr leichter zu nitrieren als Hexan; hierbei wird bekanntlich B... gar nicht angegriffen. Die homologen Cyklopentane werden von wa... freier Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, wäh... die Kohlenwasserstoffe der Cyklohexanreihe resistenter sind. Dies k... sogar zu ihrer qualitativen Unterscheidung dienen.

Von Chlor in Gegenwart von Wasser werden die Cyklopara... leichter angegriffen als die Benzole. Wie sich die aliphatischen Koh... wasserstoffe dabei verhalten, scheint nicht untersucht zu sein. Dag... greift bekanntlich trockenes Chlor die Benzolkohlenwasserstoffe in ... Kälte leichter an, während Erwärmen erforderlich ist, um die ... wirkung bei den Cycloparaffinen und Paraffinen zu beschleuni... Ebenso verhält sich trockenes Brom. Während letzteres Benzol ... seine Homologen schon in der Kälte angreift, geschieht dies bei ... Paraffinen und den gesättigten alicyklischen Kohlenwasserstoffen ... beim Erhitzen, und es scheint für letztere eine niedrigere Tempe... nötig zu sein als für die Paraffine.

Die Einwirkung von konzentrierter bzw. rauchender Schwefels... ist nur wenig untersucht, doch sind die Cycloparaffine gegen d... Agenzien weit weniger resistent, als man früher glaubte und für ... Paraffine nachgewiesen hat. Dabei hat man Sulfonsäurebildung ...

sen können, vielmehr scheint, wie auch bei der Einwirkung von
lfonsäure, hauptsächlich eine Wasserstoffentziehung, unter Bil-
n braunen Harzen, stattzufinden.
er die Additionsfähigkeit ungesättigter alicyklischer Verbindungen
gleich mit analogen Derivaten der aliphatischen Reihe liegen
hende Beobachtungen nicht vor. Die Aufnahme additioneller
findet bei den ersteren überhaupt leicht statt.
ie Abspaltung von Wasser, Ammoniak und Halogenwasserstoff
a alicyklischen Verbindungen, welche Hydroxyl, die Aminogruppe
logen an den Ringkohlenstoffatomen enthalten, ist wenigstens
a monocyklischen Gebilden leicht durchführbar (vgl. S. 73 sowie
leitung zum speziellen Teil dieses Werkes), auch wenn die ge-
n Substituenten an sekundärem Kohlenstoff stehen. Hierin unter-
en sich die alicyklischen Verbindungen entschieden von den
tischen.

Wir befinden uns, wie ersichtlich, betreffs des allgemeinen chemischen
ltens der alicyklischen Verbindungen auf unkultiviertem Boden.
el läßt sich jedoch aus dem gesammelten Material entnehmen, daß
gezeigt ist, die Körper der alicyklischen Reihe nicht nur aus rein
matischen Rücksichten, sondern auch aus chemischen Gründen von
liphatischen getrennt zu halten.

Dritter Abschnitt.

Einfluß der Ringbildung auf einige physikalis Eigenschaften der alicyklischen Verbindunge

Die physikalischen Eigenschaften, welche neben den chemi Umwandlungen zur Charakterisierung und Identifizierung eini Verbindungen dienen, sind außerdem als Klassenmerkmale beso wichtig. In diesem Kapitel wird ein Versuch gemacht, die alicykli Verbindungen von diesem Gesichtspunkte aus zu behandeln. müssen indes von vornherein darauf hinweisen, daß es einerseit systematischen darauf zielenden Untersuchungen fast durchaus fehlt andererseits, daß die in der Literatur angegebenen Siede- und Sch punkte, spezifischen Gewichte usw. nicht immer mit der Ausdauer Genauigkeit bestimmt worden sind, welche einer glücklichen D führung unserer Bestrebungen entsprechen würden. Solange noc synthetische Moment und die Strukturbestimmung das Hauptzie meisten Arbeiten über organische Verbindungen sind, währen genaue Beschreibung und Charakterisierung der neuen Körper au physikalischer Hinsicht mit wenigen glänzenden Ausnahmen als Nebensache betrachtet wird, stößt eine Untersuchung, wie die geplante, stellenweise auf fast unüberwindliche Schwierigkeiten. U Zusammenstellung führt daher nur meistens zu Ergebnissen, die stens qualitativer Natur sind.

Unter den folgenden Hauptrubriken werden, soweit dies (führbar ist, zuerst die durch die Homologie verursachte Differenzi in den einzelnen Reihen sowie die Unterschiede zusammeng welche auf der Zahl der Ringglieder beruhen. Darauf folgt ein Ver mit den Verbindungen der aliphatischen Reihe, welche mit gl Kernkohlenstoffzahl eine möglichst ähnliche Konstitution be Schließlich wird der Einfluß verfolgt, welcher auf eine Dehydri der Verbindungen unter Eintritt sogenannter doppelter Bindung zu

Dabei kommen bei den Hexamethylenverbindungen auch ungen zum Vorschein, die bei dem successiven Übergang bindungen hervortreten.

1. Siedepunkt.

ıfluß der Homologie ist verschieden, je nachdem sich die e Gruppe CH_2 als neues Ringglied hineinschiebt, als e an dem Kern vorhanden ist oder aber eine Seitenkette

: Erweiterung des Ringes steigt der Siedepunkt bei den rstoffen mit 30 bis 37°:

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Diff. Grad
. . c : a	— 35		Methylcyklopropan . .	4,5	36
. . . c : a	10[1])		Methylcyklobutan . .	40,5	31,6
. . . . .	50,5	30,3	Methylcyklopentan . .	72,1	
. . . . .	80,8		Methylcyklohexan . .	103	30,9
. . . .	118	37,2			

n Bromderivaten und Aminoverbindungen bewegt terschied um etwa 30°, wie aus den folgenden, allerdings igen Reihen hervorgeht:

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Diff. Grad
utan . . .	105	32	Aminocyklopropan . .	49	29[2])
entan . .	137		Aminocyklobutan . .	78(?)[2])	29,5[2])
exan . . .	165,5	28,5	Aminocyklopentan . .	107,5	
eptan . .	(101,5 bei 40 mm)		Aminocyklohexan . .	133,5	26

n sauerstoffhaltigen Verbindungen, den einwertigen und den einbasischen Säuren ist das Bild ein wesentlich ei den Alkoholen steigt der Siedepunkt anfangs mit kleinen

---

e Zahl für das nicht dargestellte Cyklobutan ist durch Interalten. — [2]) Unbekannt (durch Interpolation erhalten).

Beträgen, die allmählich mit der Erweiterung des Kernes größer bei den Carbonsäuren variiert die Zunahme zwischen 15 und 2

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad
Cyklobutanol . . .	123	16	Cyklopropancarbonsäure	180,5
Cyklopentanol . . .	139	21,5	Cyklobutancarbonsäure .	195
Cyklohexanol . . .	160,5	24,5	Cyklopentancarbonsäure	214,5
Cykloheptanol . . .	184,5		Cyklohexancarbonsäure	232
			Cykloheptancarbonsäure	246,5

Über den Einfluß hinzutretender Methylgruppen seien Serien mitgeteilt:

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad
Cyklopropan . . c : a	— 35	39,5	Cyklopentan	50,5
Methylcyklopropan .	4,5[1])		Methylcyklopentan . .	72,1
Dimethyl - 1, 1 - cyklopropan	21	16,5	Dimethyl - 1, 3 - cyklopentan	91,3
Trimethyl-1,1,2-cyklopropan	56,5	35		
Trimethyl-1,2,3-cyklopropan	65,5			

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad
Cyklohexan	80,8	22,2	Benzol	80,5
Methylcyklohexan . .	103		Toluol	110,5
Dimethyl - 1, 3 - cyklohexan	119,5	16,75	m-Xylol	139
Dimethyl - 1, 4 - cyklohexan	120		p-Xylol	138
Trimethyl-1,1,3-cyklohexan	137,5	18	Mesitylen	164,5
Trimethyl-1,3,5-cyklohexan	138			

[1]) Dieser Siedepunkt ist wegen der Anomalie, welche diese I auch sonst zeigt (vgl. unten), kaum richtig bestimmt.

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Diff. Grad
pentan . .	107,5	16,5	Aminocyklohexan . .	133,5	17,5
methyl - 3 -			Amino - 1 - methyl - 3 -		
an	124		cyklohexan	151	

treten uns wieder die schroffsten Unterschiede in der Tri- rie entgegen, sonst bewegt sich die auf jeder Methylgruppe Zunahme um etwa 20°, doch mit steigender Gliederzahl im ehmend. Besonders interessant ist der Vergleich des Ein- Methylgruppen in der Cyklohexan- und der Benzolreihe. rariiert die Siedepunktsdifferenz um 26 bis 30°, in jener nur 22°.

Einfluß der Homologie bei der Verlängerung einer Seitenkette len folgenden Reihen hervor:

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Diff. Grad
lohexan . .	103	29,5	Dimethyl - 1,3 - cyklo-		
hexan . .	132,5	21,5	hexan	119,5	30
klohexan .	153,5		Methyl - 1 - äthyl - 3 -		
			cyklohexan	149,5	20,5
			Diäthyl - 1,3 - cyklo-		
			hexan	170	

der ersten Verlängerung der Seitenkette durch CH_2 ändert Siedepunkt in der Hexamethylenreihe um 30°, bei der zweiten c: a 20°. Bei der Einfügung einer Methylgruppe an einem stoffatom der Seitenkette beträgt die Änderung im folgenden a 18°:

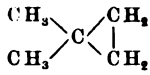
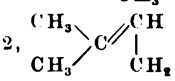
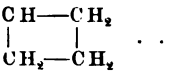
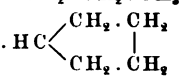
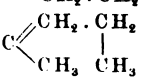
	Siedepunkt Grad	Differenz Grad
äthyl-3-cyklohexan	149,5	18
isopropyl-3-cyklohexan	167,5	

ende Zusammenstellung über die Siedepunkte der normalen und der entsprechenden Polymethylene läßt den Einfluß gbildung und die darauf beruhende Dehydrierung des Kernes

im Vergleich mit der durch eine Äthylenbindung in der aliphatis Reihe erzeugten Veränderung erkennen:

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	I G
Cyklopropan, C_3H_6 c:a	— 35	— 3,5	Propylen, C_3H_6	— 50,2	
n-Propan, C_3H_8	— 38,5		Propan, C_3H_8	— 38,5	
Cyklobutan, C_4H_8 c:a	5[1])	+ 5	Buten-1, C_4H_8	— 5	
n-Butan, C_4H_{10}	0		n-Butan, C_4H_{10}	0	
Cyklopentan, C_5H_{10}	50,5	14,2	Penten-1, C_5H_{10}	39,5	
n-Pentan, C_5H_{12}	36,3		n-Pentan, C_5H_{12}	36,3	
Cyklohexan, C_6H_{12}	80,8	11,8	Hexen-1, C_6H_{12}	68	
n-Hexan, C_6H_{14}	69		n-Hexan, C_6H_{14}	69	
Cykloheptan, C_7H_{14}	118	19,5	Hepten-1, C_7H_{14}	95	
n-Heptan, C_7H_{16}	98,5		n-Heptan, C_7H_{16}	98,5	

Die Ringschließung erzeugt also, wie auch aus den folg Reihen höher siedender und daher besser untersuchter Glieder he geht, bei der Bildung des Trimethylenringes eine Erniedrigung Siedepunktes:

	Siedepunkt Grad	Diff G
Methylcyklopropan	+ 4,5[2])	
Butylen-1	— 5	
Dimethyl-1,1-cyklopropan, 	21	—
Methyl-2-buten-2, 	37,5	
Methylcyklobutan, 	40,5	
n-Penten-2, $CH_3.CH=CH.CH_2.CH_3$	36	
n-Hexen-2, $CH_3.CH:CH.CH_2.CH_2.CH_3$	67	
Methylcyklopentan, 	72,1	
Methyl-2-penten-2, 	66	

[1]) Die Zahl ist wie früher durch Interpolierung erhalten. — [2]) V Fußnote S. 264.

	Siedepunkt Grad	Differenz Grad
Cyklopentan, C_5H_{10}	50,5	11
n-Penten-1, C_5H_{10}	39,5	
Cyklohexan, C_6H_{12}	80,8	12,8
n-Hexen-1, C_6H_{12}	68	
Cykloheptan, C_7H_{14}	118	23
n-Hepten-1, C_7H_{14}	95	

In dem Tetramethylenring erreicht dieser Einfluß einen positiven Wert von etwa 3° und steigt dann in der Pentamethylen-, Hexamethylen- und Heptamethylenreihe weiter bis auf + 23° bei der letzteren.

Der durch den Eintritt einer Äthylenbindung in den ringförmigen Kern hervorgebrachte Einfluß läßt sich nur in der Pentamethylen-, Hexamethylen- und Heptametylenreihe verfolgen; derselbe beträgt bis 5° in beiden Richtungen:

	Siedepunkt Grad	Differenz Grad
Cyklopentan	50,5	— 5,5
Cyklopenten	45	
Cyklohexan	80,8	1,5
Cyklohexen	82,3	
Cykloheptan	118	— 3,2
Cykloheptan	114,75	
Methylcyklopentan	72,1	0,1
Methyl-1-cyklopenten-1	72	
Methylcyklohexan	103	5
Methyl-1-cyklohexen-1	108	
Methylcyklohexan	103	2,5
Methyl-1-cyklohexen-2 (oder -3)	105,5	

Zwei Doppelbindungen erzeugen bei Cyklopentan eine Erniedrigung des Siedepunktes um etwa 9°. In der Cyklohexanreihe sieden die Kohlenwasserstoffe mit zwei Äthylenbindungen immer höher als die gesättigten, doch wird der Einfluß erst bei den Dimethylverbindungen erheblicher (etwa 13°). In der Cykloheptanreihe steigt der durch eine Äthylenbindung erniedrigte Siedepunkt durch eine weitere Doppelbindung mit etwa 6°. Doch erlaubt das spärliche Material bisher noch keine Verallgemeinerung der Schlüsse:

	Siedepunkt Grad	Differenz Grad
Cyklopentan	50,5	— 9,5
Cyklopentadiën	41	
Cyklohexan	80,8	5,8
Cyklohexadiën	85	
Methylcyklohexan	103	3,5
Methylcyklohexadiën	106,5	
Dimethyl-1,3-cyklohexan	119,5	12,5
Dimethyl-1,3-cyklohexadiën	131	
Dimethyl-1,4-cyklohexan	120	13,5
Dimethyl-1,4-cyklohexadiën	133,5	
Cykloheptan	118	2,5
Cykloheptadiën	120,5	

Drei Doppelbindungen im Kern üben auf die nicht methylierten Verbindungen keine Einwirkung aus, wie folgender Vergleich zeigt. Interessant ist dabei, daß Benzol und Cyklohexan, und ferner Cycloheptan und Cykloheptatriën (Tropiliden) fast denselben Siedepunkt zeigen, obwohl man im ersten Falle mit einer aromatischen Bindung, im zweiten mit drei gewöhnlichen Doppelbindungen zu tun hat:

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Diff. Grad
Cyklohexan	80,8	0,4	Cykloheptan	118	0,5
Cyklohexatriën (Benzol)	80,4		Cykloheptatriën	117,5	

Durch den Eintritt von Methylgruppen werden aber diese Differenzen in der Cyklohexanreihe recht beträchtlich:

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Diff. Grad
Methylcyklohexan	103	7,3	Dimethyl-1,4-cyklohexan	120	18
Toluol	110,3		Paraxylol	138	
Dimethyl-1,3-cyklohexan	119,5	20,5	Trimethyl-1,3,5-cyklohexan	138	26,5
Metaxylol	139		Mesitylen	164,5	

Es zeigt sich also, daß die Methyle eine weit größere Erhöhung des Siedepunktes in der Benzolreihe hervorbringen als in der alicyklischen. Dasselbe geht auch aus einem Vergleich anderer ungesättigter

rstoffe dieser Reihe mit den entsprechenden gesättigten **n hervor** (vgl. oben).

ein Wasserstoffatom in aliphatischen Verbindungen durch **l** ersetzt wird, so bewirkt dies eine Siedepunktserhöhung **)0° 1)**. In der alicyklischen Reihe erreicht letztere, wenn es **n** Eintritt von Hydroxyl an den Ringkern handelt, selten

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Diff. Grad
butan .	40,5		Methylcyklopentan . . .	72	63
ethyl-		103,5	Methyl-1-cyklopentanol-1	135	76,5
. . .	144		„ -1- „ -2	148,5	78,5
. . .	50,5	88,5	„ -1- „ -3	150,5	
ol . .	139		Methylcyklohexan . . .	103	54
. . .	80,8	79,3	Methyl-1-cyklohexanol-1 .	157	65,5
l . . .	160,5		„ -1- „ -2 .	168,5	72,5
. . . .	118	66,5	„ -1- „ -3 .	175,5	
ol . .	184,5				

ieht, daß die Differenz mit der Zahl der Ringatome von **ilied** abnimmt, und ferner, daß sie bedeutend kleiner ist, **lydroxyl** an ein tertiäres Kohlenstoffatom herantritt.

lgende Tabelle zeigt den durch Eintritt einer primären **pe** bzw. durch Ersatz des Wasserstoffs einer Methylengruppe **wertigen** Sauerstoff erzeugten Siedepunktserhöhung:

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Diff. Grad
. . . c : a	— 35	84	Cyklopentan	50,5	79,5
ropan . .	49		Cyklopentanon	130	
butan . .	40,5	69,5	Methylcyklopentan	72	67
ethylamin	110		Methyl-1-cyklopentanon-2 . .	139	70,6
. . . . .	50,5	57,5	„ -1- „ -3 . .	142,6	
entan . .	107,5		Dimethyl-1,3-cyklopentan . .	91,3	54,7
. . . . .	80,8	52,7	„ -1,3-cyklopentanon-2	146	
exan . .	133,5		Cyklohexan	80,8	74,6
			Cyklohexanon	155,4	
			Methylcyklohexan	103	62,5
			Methyl-1-cyklohexanon-2 . .	165,5	65,5
			„ -1- „ -3 . .	168,5	
			Diäthyl-1,3-cyklohexan . . .	170	36
			„ -1,3-cyklohexanon-2 .	206	

ckwald, Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. der Chemie I, 3, S. 553.

Die Einführung der Aminogruppe NH_2 erzeugt daher fast denselben Unterschied wie die Hydroxylgruppe, auch hier mit einem abnehmenden Wert bei der Zunahme der Ringweite. Die Substitution zweier Wasserstoffatome durch den Ketonsauerstoff erhöht den Siedepunkt mit 40 bis 80°. Der Unterschied ist größer, wenn keine Seitenketten vorhanden sind, und sinkt mit der Anzahl und Länge dieser Seitenketten.

2. Spezifisches Gewicht.

Um den konstitutiven Einfluß dieser Konstante zu ermitteln, müßte das bei einer vergleichbaren Temperatur, dem Siedepunkt, festgestellte Molekularvolumen bekannt sein. Leider fehlt es bis jetzt in der alicyklischen Reihe an Bestimmungen dieser Art; wir müssen uns deshalb mit einigen Angaben über die bei gewöhnlichen Temperaturen bestimmten spezifischen Gewichte begnügen. Der Vergleich wird außerdem dadurch erschwert, daß die in der Literatur zugänglichen Angaben sich teils auf verschiedene Temperaturen, teils auf Wasser wechselnden Wärmegrades beziehen. In der Trimethylen- und Tetramethylenreihe fehlen außerdem zuverläßliche Angaben fast gänzlich, in der Heptamethylenreihe sind sie nur spärlich. Von dem spezifischen Gewicht gilt erst recht, was wir S. 262 hervorgehoben haben, daß die Untersuchung nur die qualitativen Unterschiede hervortreten läßt.

Der Einfluß der Ringerweiterung durch die CH_2-Gruppe wird durch die folgende Reihe angedeutet:

	D	Temperatur Grad	Differenz
Cyklopentan	0,7506	$\frac{20,5}{4}$	0,028
Cyklohexan	0,7788	$\frac{19,5}{4}$	0,030
Cykloheptan	0,8093	$\frac{20}{0}$	
Cyklopentadiën	0,8047	$\frac{18,6}{4}$	0,043
Cyklohexadiën	0,8478	$\frac{20}{4}$	0,038
Cykloheptadiën	0,8859	12,4	

In der Reihe der Stammkörper Cyklopentan bis Cykloheptan steigt die Dichte um 0,03, bei den methylierten gesättigten Gliedern der Cyklopentan- und Cyklohexanreihe (vgl. die folgende Tabelle) um etwa 0,02 in den nichtmethylierten Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen um rund 0,04.

	D	Temperatur Grad	Differenz
pentan	0,7501	21.4 4	0,016
hexan	0,7662	18,5 4	
3-cyklopentan	0,7543	20 4	0,019
3-cyklohexan	0,7736	18 4	
klopenten-2	0,7851	20	0,020
klohexen-3	0,8048	20,3 4	

itretende Methylgruppen üben in der Cyklopentan- und Cyklo- einen nur unbedeutenden Einfluß aus, und zwar steigt die r geringfügig

	D	Temperatur Grad	Differenz
n	0,7506	20,5 4	0,000
lopentan	0,7501	21,4 4	
,3-cyklopentan	0,7543	20 4	0,004

	D	Temperatur Grad	Differenz
n	0,7967	0 4	— 0,012
lohexan	0,7859	0 4	
1,3-cyklohexan	0,7847	0 4	0,000
1.4- „	0,7866	0 4	
-1, 3, 5-cyklohexan	0,7884	0 4	0,002

Einfluß der Stellung der Methylgruppen in der Cyklohexan- die Dichte ist verschieden. Der Eintritt einer Methylgruppe ellung 1, 2 steigert die Konstante bedeutend, während dies bei ungen 1. 3 und 1,4 nicht zu beobachten ist.

	D	Temperatur Grad	Diffe
Methylcyklohexan	0,7859	$\frac{0}{4}$	0,0
Dimethyl-1,2-cyklohexan	0,8008	$\frac{0}{4}$	
Dimethyl-1,3-cyklohexan	0,7847	$\frac{0}{4}$	0,0
Dimethyl-1,4-cyklohexan	0,7866	$\frac{0}{4}$	

Der Zuwachs einer Seitenkette wird durch folgende Reihen striert:

	D	Temperatur Grad	Diffe
Cyklohexan	0,7967	$\frac{0}{4}$	—0,
Methylcyklohexan	0,7859	$\frac{0}{4}$	
Äthylcyklohexan	0,8025	$\frac{0}{4}$	0,
Propylcyklohexan	0,8091	$\frac{0}{4}$	0,

	D	Temperatur Grad	Diffe
Dimethyl-1,4-cyklohexan	0,7866	$\frac{0}{4}$	0,0
Methyl-1-äthyl-4-cyklohexan	0,8041	$\frac{0}{4}$	
Methyl-1-propyl-4-cyklohexan	0,8132	$\frac{0}{4}$	0,0

Im allgemeinen ist der durch die Seitenketten-Homologie erze Zuwachs im spezifischen Gewicht nur unbedeutend und beträgt den gesättigten Verbindungen höchstens zwei Einheiten der zw Dezimalstelle.

Dagegen zeigen sich recht beträchtliche Unterschiede von 0,123 bei dem Vergleich der alicyklischen Kohlenwasserst mit den Paraffinen, wie aus folgenden Reihen (S. 273) zu nehmen ist.

Die zweite Reihe, woraus die Unterschiede zwischen den C paraffinen und den entsprechenden normalen Äthylenkohlenwasserst hervorgehen, zeigt, daß die auf der Ringbildung allein beruhende änderung im spezifischen Gewicht nur etwa zwei Einheiten der zw Dezimalstelle beträgt.

	D	Temperatur Grad	Differenz
. . . . .	0,7506	20,5 / 4	0,124
. . . . .	0,6263	17 / 4	
. . . . .	0,7788	19,5 / 4	0,118
. . . . .	0,6603	20 / 4	
. . . . .	0,8253	0 / 0	0,124
. . . . .	0,7019	0 / 4	

	D	Temperatur Grad	Differenz
. . . . .	0,7967	0 / 4	0,097
. . . . .	0,6997	0 / 4	
n	0,8093	20 / 0	0,107
. . . . .	0,7026	19,5 / 4	

Einfluß einer Doppelbindung am cyklischen Kern erhellt olgenden Reihen:

	D	Temperatur Grad	Differenz
lopentan	0,7501	21,4 / 4	0,025
yklopenten-1	0,7758	20 / 0	
yklopenten-2	0,7851	20	

	D	Temperatur Grad	Differenz
an	0,8093	20 / 0	0,015
en	0,8245	20	

	D	Temperatur Grad	Diffe
Cyklohexan	0,7788	19,5 4	0,0
Cyklohexen	0,8102	20 4	
Methylcyklohexan	0,7662	18,5 4	0,0
Methylcyklohexen-3	0,8048	20,3 4	
Dimethyl-1,3-cyklohexan	0,7736	18 4	0,0
Dimethyl-1,3-cyklohexen-4	0,8085	18 4	
Trimethyl-1,1,3-cyklohexan	0,7848	15 4	0,0
Trimethyl-1,1,3-cyklohexen	0,7981	23 4	

Derselbe beträgt also in den bis jetzt bekannten Fällen 0,015 0,039. Zwei Doppelbindungen rufen eine Zunahme des spe schen Gewichtes um 0,054 bis 0,069 hervor, und zwar geht der Be mit der Erweiterung des Ringes parallel:

	D	Temperatur Grad	Diffe
Cyklopentan	0,7506	20,5 4	0,0
Cyklopentadiën	0,8047	18,6 4	
Cyklohexan	0,7788	19,5 4	0,0
Cyklohexadiën	0,8478	20 4	
Cycloheptan	0,8253	0 0	0,0
Cycloheptadiën	0,8929	0 0	

Schließlich läßt sich der Einfluß dreier Doppelbindungen folgenden Beispielen ersehen:

	D	Temperatur Grad	Diff.		D	Temperatur Grad	
Cyklohexan.	0,7788	19,5 4	0,101	Cycloheptan. .	0,8253	0 0	
Benzol . . .	0,8799	18 4		Cycloheptatriën	0,9082	0 4	

Um die Differenzen für jede hinzutretende Doppelbindung anschaulich zu machen, seien noch folgende Körper miteinander verglichen:

	D	Temperatur Grad	Differenz
Cyklohexan	0,7788	19,5 / 4	0,031
Cyklohexen	0,8102	20 / 4	0,038
Cyklohexadiën	0,8478	20 / 4	0,032
Benzol	0,8799	18 / 4	

	D	Temperatur Grad	Differenz
Cycloheptan	0,8253	0 / 0	0,015
Cycloheptan	0,8407	0	0,052
Cycloheptadiën	0,8929	0 / 0	0,015
Cycloheptatriën	0,9082	0 / 4	

Während in der Cyklohexanreihe ein Zuwachs von rund 0,034 zu beobachten ist, machen sich bei dem Cykloheptan und seinen Derivaten erhebliche Schwankungen bemerklich, welche wohl auf Ungenauigkeiten in den Bestimmungen beruhen.

Über die Unterschiede im spezifischen Gewicht zwischen den Kohlenwasserstoffen der Cyklohexan- und der Benzolreihe gibt die folgende Tabelle einigen Aufschluß:

	D	Temperatur Grad	Differenz
Cyklohexan	0,7788	19,5 / 4	0,101
Benzol	0,8799	18 / 4	
Methylcyklohexan	0,7662	18,5 / 4	0,105
Toluol	0,8708	13,7 / 4	
Methyl-1,3-cyklohexan	0,7736	18 / 4	0,098
m-Xylol	0,8715	12,3 / 4	

Die Differenz beträgt somit rund 0,1 Einheiten und variiert, im Vergleich mit den Siedepunkten (S. 268), mit dem Eintritt von Methylgruppen nur unbeträchtlich.

3. Schmelzpunkt.

Bekanntlich ist der Schmelzpunkt keine nicht einmal entfernt additive Eigenschaft der organischen Verbindungen; auch konstitutive Einflüsse lassen sich nur selten auffinden. Dies gilt auch von der alicyklischen Reihe. Erst nachdem ein ausführlicheres Material über substituierte Verbindungen vorliegt, wird man vielleicht hier allgemeine Beziehungen zwischen der Art der Atomverkettung und dem Schmelzpunkt auffinden. Die folgenden, ziemlich spärlichen Angaben werden hauptsächlich angeführt, um den Einfluß der Ringbindung auf diese Konstante wo möglich darzutun.

Da der symmetrische Bau des Moleküls nachweislich den Schmelzpunkt erhöht, wie man schon vor geraumer Zeit beobachtet hat, so ist zu erwarten, daß die cyklischen Stammkohlenwasserstoffe höher schmelzen als die entsprechenden Paraffine. Bei dem Cyklohexan ist dies nachgewiesen worden, indem es den verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt von 6,4° zeigt (Zelinsky[1]), wogegen das normale Hexan noch nicht in fester Form erhalten worden ist und jedenfalls viel niedriger schmilzt. Da die aromatischen Verbindungen überhaupt hoch schmelzen, so ist es einigermaßen auffallend, daß der Schmelzpunkt des Cyklohexans den des Benzols (5,4°) um einen Grad übersteigt.

Der erhöhende Einfluß der Ringbindung zeigt sich auch in den Schmelzpunkten einiger Carbonsäuren und geeigneter Derivate:

	Schmelzpunkt Grad		Schmelzpunkt Grad
n-Capronsäure	— 8	Önanthylsäure	— 11
Cyklopentancarbonsäure .	— 3,5	Cyklohexancarbonsäure .	+ 28

Dagegen ist aus folgender Zusammenstellung zu ersehen, daß die Einwirkung auch in anderer Richtung gehen kann, und daß eine aliphatische Doppelbindung zuweilen einen stärkeren Einfluß als die Ringbindung ausübt:

	Schmelzpunkt Grad		Schmelzpunkt Grad
n-Caprylsäure	16,5	n-Capronsäure	— 8
Cycloheptancarbonsäure .	unter — 20	Hexen-2-säure-1	+ 33
		Cyklopentancarbonsäure .	— 3,5

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2802 (1901).

Daher machen sich andere, unbekannte Einflüsse auch hier
nd.

Aschan[1]) hat hervorgehoben, daß das Amid der Cyklohexan-
nsäure höher schmilzt als die Amide jeder anderen einbasischen
e mit demselben Kohlenstoffgehalt:

	Schmelzpunkt Grad
Önanthylsäureamid	93,5
Cyklohexancarbonsäureamid	185,5
Cyklohexen-1-carbonsäureamid-1	127,5
Cyklohexen-2-carbonsäureamid-1	144
Cyklohexadiëncarbonsäureamid	105
Benzoësäureamid	128

Dasselbe scheint auch bei anderen Monocarbonsäureamiden der
zu sein; doch sind auch Ausnahmen vorhanden, da der Schmelz-
kt in verschiedenster Weise durch die Isomerie beeinflußt wird.

Bei den alicyklischen Dicarbonsäuren, welche sämtlich fest
l, steht ein ziemlich reichliches Material zur Verfügung; doch wird
h hier der Vergleich durch vorhandene Lücken erschwert.

Was zuerst den Einfluß der Zahl der Ringkohlenstoffatome betrifft,
äußert sich dieser verschieden, je nach der Stellung der Carboxyle.
len 1,1-Dicarbonsäuren steigt der Schmelzpunkt von der Trimethylen-
e bis zu der Pentamethylenreihe:

	Schmelzpunkt Grad
Cyklopropan-dicarbonsäure-1,1	140—141
Cyklobutan-dicarbonsäure-1,1	157
Cyklopentan-dicarbonsäure-1,1	184—185

Die 1,1-Dicarbonsäuren des Cyklohexans und Cykloheptans sind
ht bekannt.

Bei den 1,2-Dicarbonsäuren fällt der Schmelzpunkt vom Cyklo-
pan zu dem Cyklobutan und steigt dann wieder bis zum Cyklohexan:

	cis-Reihe Schmelzpunkt Grad	trans-Reihe Schmelzpunkt Grad
Cyklopropandicarbonsäure-1,2	139	175
Cyklobutandicarbonsäure-1,2	—	131
Cyklopentandicarbonsäure-1,2	142	160
Cyklohexandicarbonsäure-1,2	192	215

[1]) Ann. Chem. Pharm. 271, 231 (1892).

Liegen die Carboxyle in der Stellung 1,3, so sind die Schmel punkte in der Cyklobutan- und Cyklohexanreihe höher als in d Cyklopentanreihe:

	cis-Reihe Schmelz-punkt Grad	trans-Reihe Schmelz-punkt Grad
Cyklobutandicarbonsäure-1,3	135—136	170—171
Cyklopentandicarbonsäure-1,3	121	88
Cyklohexandicarbonsäure-1,3	119	161

Hier tritt uns eine Eigentümlichkeit allgemeiner Natur entgeg Während sonst die cis- oder malenoide Form niedrig schmilzt als die trans- oder fumaroide Form, verhalt sich die cyklischen 1,3-Dicarbonsäuren, welche als rin substituierte Glutarsäuren aufgefaßt werden können, umgekehr indem die trans-Form niedriger schmilzt. Folgende weit Beispiele hierfür mögen hier Platz finden:

	cis-Form Schmelz-punkt Grad	trans-Form Schmelz-punkt Grad
Apocamphersäuren (Dimethyl-2,2-cyklopentandicarbonsäure-1,3)	203,5	190,5
Aktive Camphersäuren (Trimethyl-1,2,2-cyklopentandicarbonsäuren) .	187	171,5
Racemische Camphersäuren	202,5	191

Vergleicht man die Schmelzpunkte der verschiedenen Dicarbo säuren desselben cyklischen Kernes miteinander, so ergibt sich d Einfluß der Stellungsisomerie. Der Schmelzpunkt sinkt von d 1,1-Säuren bis zu den 1,3-Säuren. In der Cyklohexanreihe ste derselbe bei der trans-1,4-Säure wieder, wahrscheinlich wegen d größeren Symmetrie bei diesen:

	cis-Schmelz-punkt Grad	trans-Schmelz-punkt Grad
Cyklopentandicarbonsäure-1,1	184—185	
Cyklopentandicarbonsäure-1,2	142	160
Cyklopentandicarbonsäure-1,3	120	88
Cyklohexandicarbonsäure-1,1	unbekannt	
Cyklohexandicarbonsäure-1,2	192	215
Cyklohexandicarbonsäure-1,3	162	119
Cyklohexandicarbonsäure-1,4	161	gegen 200

r Einfluß eintretender Methylgruppen ist in den verschiedenen
ı verschieden. In der Trimethylenreihe erniedrigt das erste
den Schmelzpunkt, das zweite erhöht ihn wieder:

	cis-Schmelzpunkt Grad	trans-Schmelzpunkt Grad
pandicarbonsäure-1,1	140—141	
l-cyklopropandicarbonsäure-2,2	113,5	
pandicarbonsäure-1,2	137	175
l-cyklopropandicarbonsäure-2,3	108	
ıl-1,2-cyklopropandicarbonsäure-1,2	153,5	
ıl-1,1-cyklopropandicarbonsäure-2,3	176	213

den anderen Reihen erhöht sich überhaupt der Schmelzpunkt
den Eintritt von Methylgruppen:

	cis-Reihe Schmelzpunkt Grad	trans-Reihe Schmelzpunkt Grad
utandicarbonsäure-1,1	157	
-1-cyklobutandicarbonsäure-3,3	157—158	
utandicarbonsäure-1,3	135—136	170—171
yl-2,2-cyklobutandicarbonsäure-1,3	173—175	
entandicarbonsäure-1,3	121	88
hyl-2,2-cyklopentandicarbonsäure-1,3	203—204	190—191
hyl-1,2,2-cyklopentandicarbonsäure-1,3 . . .	202—203	191

Die beiden letztgenannten Säuren stellen die Apocamphersäuren
r-Camphersäuren dar. Eigentümlich ist bei diesen Säuren das
ımenfallen der Schmelzpunkte, obwohl die Camphersäuren eine
lgruppe mehr enthalten.

Natürlich beziehen sich die beobachteten Veränderungen in den
elzpunkten nur auf die zweibasischen Säuren. Möglicherweise
n sie sich jedoch bei der Vermehrung des Materials als zufällig
en.

olekulares Brechungsvermögen und molekulare Dispersion.

n einer 1887 erschienenen Abhandlung: Über den Einfluß
einfachen und sogenannten mehrfachen Bindung der
e auf das Lichtbrechungsvermögen der Körper[1]) wies

) Zeitschr. phys. Chem. **1**, 307 (1887); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1887); vgl. auch ibid. **12**, 2135 (1879); Ann. Chem. Pharm. **200**, 139 ; **235**, 1 (1886); **236**, 233 (1886).

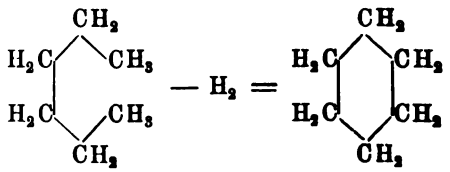
Brühl mit aller Schärfe nach, daß, wie er sich ausdrückt, ei genannte doppelte Bindung der Atome zwei einf niemals optisch äquivalent ist. Bei Umwandlung der er in die anderen verschwindet das Refraktionsinkreme Körper: gänzlich oder teilweise, je nachdem sämtliche fachen Bindungen ausgelöst werden oder nur ein Tei selben. Für die Berechnung der molekularen Refraktion der Ausdruck:

$$\frac{M(n^2 - 1)}{d(n^2 + 2)},$$

worin M das Molekulargewicht, d die Dichte und n den experi ermittelten Brechungsindex bedeuten.

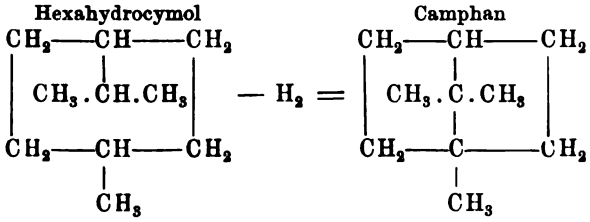
Dieser Nachweis war für die Untersuchung der alicyklisch bindungen bedeutungsvoll, weil dadurch festgestellt werden kon ein Körper, dessen Saturationsgrad kleiner ist, als der einer a schen Grenzverbindung, alicyklisch gebaut ist und ferner äthylenische Bindungen derselbe enthält. Nachdem Brühl i späteren Abhandlung[1]) nachgewiesen hatte, daß in den cyk Körpern eine sogenannte „Parabindung", worunter allgeme zwischen zwei nicht benachbarten Kohlenstoffatomen vorhande dung gemeint wird, keinen sichtbaren Effekt auszuüben schei sich ferner bestimmen, ob ein Körper monocyklisch oder bicykli Besonders in der Reihe der Terpene und der Campher, deren bei komplizierter Zusammensetzung häufig Isomerie zeigen, ge in der folgenden Zeit Brühl[2]) und einer Reihe anderer Forscher, die optische Methode wichtige Konstitutionsfragen zu lösen, w die Resultate der rein chemischen Untersuchung bestätigt u letztere zweifelhaft waren, ergänzt werden konnten. Die Besti des molekularen Brechungsvermögens, welches eine konstitutive schaft der Moleküle ist, hat sich zu einem der wichtigsten p lischen Hilfsmittel der organischen Chemie entwickelt.

Die später mehrfach bestätigten Erfahrungen Brühls las also allgemein dahin aussprechen, daß die Ringbindung für sich wesentlichen Einfluß auf das molekulare Brechungsvermögen Bei dem nach folgendem Schema veranschaulichten Überga Hexans in das Cyklohexan:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 3701 (1891). — [2]) Vgl. die d lichen Literaturangaben oben S. 110, Fußnote 1.

[illegible]d der optische Effekt nur um die Atomrefraktion zweier Wasser[illegible]ffatome vermindert. Dasselbe zeigt sich ferner, wenn eine weitere [illegible]gbildung eintritt. Die Molekularrefraktion z. B. des Camphans [illegible]lt den Unterschied zwischen der des Hexahydrocymols und der zwei [illegible]sserstoffatomen zukommenden Atomrefraktion dar:



Es stellte sich indes später heraus, daß in einigen Fällen die Ring[illegible]indung doch Unterschiede zwischen den berechneten und experimentell [illegible]estimmten Molekülrefraktionen herbeiführt, welche auf Versuchsfehler [illegible]icht zurückgeführt werden konnten. Brühl[1]) fand 1892 bei dem [illegible]ichlortrimethylen für die Wasserstofflinie α und die Natriumlinie [illegible]olgende Zahlen:

	M_α	M_{Na}
Versuch	24,05	24,18
Berechnet	23,54	23,70

welche um etwa 0,5 Einheiten größer als die berechneten sind, wogegen die Versuchsfehler bei dem vorliegenden Molekulargewicht in der Regel nicht 0,3 Einheiten überschreiten. Die Ursache könnte nach ihm zum Teil in der Häufung der beiden Chloratome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom liegen. Später wurde eine größere Molekularrefraktion auch bei anderen Verbindungen beobachtet, welche den Trimethylenring enthalten. Den Hinweis hierauf verdanken wir Tschugaeff[2]), welcher zuerst folgende teils von Brühl, teils von Gustavson und Popper ermittelten Zahlen zusammenstellte:

Substanz	D_4^{20}	nD	M gef.	M ber.	Diff.
Trimethylencarbonsäure	1,0879	1,43754	20,68	20,12	0,56
Dimethyl-1,1-trimethylen	0,6604	1,3659	23,74	23,02	0,72
Dichlortrimethylen	1,2071	1,44021	23,70	24,18	0,48
Caron	0,9567	1,47877	44,99	44,11	0,88
			im Mittel		0,66

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 1952 (1892). — [2]) Ibid. 33, 3122, 3124 (1900).

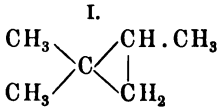
Obwohl eine völlige Übereinstimmung zwischen den einz Werten für Δ nicht vorhanden ist, so stimmte doch der Mittelwert nahe mit denjenigen überein, welche Tschugaeff teils aus eig Bestimmungen, teils aus den Angaben anderer Forscher für folg Körper der Thujonreihe herleitete:

Substanz	D_4^{20}	n_D	M_R gef.	M_R ber.	I
Thujon	0,9166	1,45252	44,78	44,11	+
Thujylalkohol	0,9210	1,46350	46,10	45,45	+
Thujylmethyläther	0,8771	1,44541	50,94	50,21	+
Thujen	0,8275	1,45042	44,21	43,54	+
Thujylamin (nach Wallach)	0,8735	1,4608	48,04	47,43	+
„ (nach Semmler)	0,8743	1,462	48,11		+
im Mittel					+

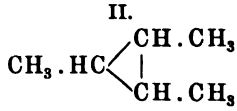
Daraus schließt Tschugaeff, daß auch in den Derivaten des Thu welches ein bicyklisches Keton darstellt (vgl. S. 187), der Trimeth ring als eine Ringkomponente vorhanden ist.

Etwas später wiesen Zelinsky und Zelikow[1]) nach, daß von ihnen dargestellte Trimethyl-1,1,2-trimethylen (I.) sowie das methyl-1,2,3-trimethylen (II.):

I.



II.



Molekularrefraktion 28,81 Molekularrefraktion 28,87

Refraktionswerte zeigten, welche den berechneten 27,63 um 1,2 heiten übersteigen.

Es läßt sich also allgemein hieraus schließen, daß der Trimeth ring, welcher der doppelten Bindung in bezug auf das Addit vermögen und zum Teil auch auf die Oxydierbarkeit durch alkal Kaliumpermanganatlösung[2]) ähnlich ist, auch eine Molekularrefra zeigt, welche die für einfache Bindungen übersteigt, ohne jedoch Wert 1,707 für eine Äthylenbindung zu erreichen.

Hervorzuheben ist noch, daß auch das Pinen, welches eine I bination eines Tetramethylenringes mit einem Sechsring enthält S. 175), ein etwas größeres Refraktionsinkrement als das berec zeigt, worauf Brühl[3]) hingewiesen hat. Ob dies als eine spezif Wirkung des in bicyklischer Bindung vorhandenen Tetramethylenri anzusehen ist oder auf Verunreinigungen des untersuchten Mat beruht, bleibt unentschieden, da bis jetzt nur wenige Refrakt

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2859, 2867 (1901). — [2]) Zeli und Zelikow, ibid. 34, 2857, 2859, 2867 (1901). — [3]) Ibid. 25, 155 (1

gen über Tetramethylenderivate vorliegen. Hervorzuheben daß Brühl[1]) auch für die molekulare Refraktion der Tetrarbonsäure einen Wert (M_{Na} = 25,13) erhalten hat, welcher hneten (24,72) um etwa 0,4 Einheiten übersteigt. Ein Beobachtungsmaterial wäre, in Anbetracht der Resultate in thylenreihe, sehr erwünscht.

folgenden Zahlen zeigen, daß die Zunahme der molekularen s- und Dispersionskonstanten fast genau dieselbe ist wie in tischen Reihe (Brühl):

	M_{Na}	M_α	$M_\gamma - M_\alpha$
e von CH_2 in aliphatischen homo- Reihen	4,57	4,60	0,11
e von Tetramethylen- bis Trime- carbonsäure	4,44	4,45	0,08

den Untersuchungen Brühls war, wie erwähnt, hervor-, daß die optische Wirkung doppelter Bindungen in der ali- e Reihe ebenso sicher hervortritt wie in der aliphatischen. liegt ein reichhaltiges Beobachtungsmaterial vor. Ein spe- teresse kommt den folgenden Bestimmungen Brühls[2]) über ttweise erfolgte Hydrierung des Benzols bis zum Hexa- zu:

	M_α		
	Beob.	Berechnet	Diff.
. . . . .	29,70	29,63	+ 0,07
obenzol	27,56	27,43	+ 0,13
obenzol	26,87	27,06	— 0,19
nzol	26,33	26,69	— 0,36
. . . . .	25,93	26,32	— 0,39

diesen Zahlen läßt sich entnehmen, daß im Dihydrobenzol zwei, hydrobenzol eine, im Hexahydrobenzol keine doppelte Bindung n ist. Die Schlußfolgerungen über die Konstitution des Ben- che Brühl weiter aus diesen Messungen zieht, fallen jedoch b des Rahmens unserer Darstellung.

ließlich wird hier noch auf eine vergleichende Untersuchung ller und Müller[3]) über die Molekularrefraktionen der

---

er. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1228 (1899). — [2]) Ibid. 27, 1065 [3]) Compt. rend. 129, 1005 (1899).

Alkyliden- und Alkylcampher, ferner von Nasini und Anderli über das Drehungsvermögen von Carbonylverbindungen, sowie Young und Fortey[2]) über die Refraktion des Cyklohexans seiner Chlorsubstitutionsprodukte hingewiesen.

Brühl ging bei seinen refraktometrischen Arbeiten auch auf Beziehungen zwischen der Dispersion und der chemischen Zusammensetzung der Körper ein[3]). Er fand, daß der Wert

$$\frac{n_1^2 - 1}{(n_1^2 + 2)d} - \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d},$$

worin n_1 und n die Brechungsindices für zwei Lichtarten, d das spezifische Gewicht darstellt, ein konstantes, von Temperatur, Druck und Aggregationszustand nahezu unabhängiges Maß des spezifischen Dispersionsvermögens der Körper darstellt. Auch der Ausdruck

$$\frac{(n_1^2 - 1)M}{(n_1^2 + 2)d} - \frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2)d},$$

welcher als molekulare Dispersion bezeichnet wurde, da er das Molekulargewicht M als Faktor enthält, kann nach Brühl als spezifische Äußerung der stofflichen Zusammensetzung der chemischen Verbindungen betrachtet und verwertet werden. Die Molekulardispersion ist vorzugsweise eine konstitutive Eigenschaft, noch entschieden empfindlicher gegen strukturelle Einflüsse als die Molekularrefraktion. Doch stellen Refraktion und die Dispersion keineswegs allgemein korrelative Eigenschaften dar, wenn auch dies in vielen Fällen zutrifft. Gewisse strukturelle Eigentümlichkeiten sind von fühlbarem Einfluß auf die Refraktions-, von kaum merklichem auf die Dispersionsverhältnisse, und wieder, und dies ist die Regel, wirken in weit höherem Maße auf Dispersion.

Brühl stellte fest, daß die Ortsisomerie ganz allgemein keinen oder nur einen unbedeutenden Einfluß auf das Zerstreuungsvermögen ausübt. Die Gegenwart oder Abwesenheit von Äthylengruppen wird durch die Molekulardispersion erkenntlich. Die Anzahl solcher Gruppen läßt sich jedoch in diese Weise nicht mit gleicher Sicherheit wie vermittelst der Molekularrefraktion feststellen; doch ergänzen und kontrollieren sich beide optische Konstanten.

Wenn also der molekularen Dispersion die gleiche Zuverlässigkeit wie die der Refraktion abgeht, so gewährt sie doch nebenbei einen Aufschluß darüber, ob gegebenenfalls eine alicyklische oder olefinische Bindung vorliegt, oder ob ein alicyklischer Körper bicyklisch ist.

[1]) Chem. Centralbl. 1894, I, 665. — [2]) Journ. Chem. Soc. 77, (1900). — [3]) Zeitschr. phys. Chem. 7, 140 (1891); Ber. d. deutsch. chem. 24, 1826, 3701 (1891).

indung enthält. Folgende Beispiele[1]), worin M_α, M_γ, M_{Na} Strahlen α, γ, Na berechneten Molekularrefraktionen, O″ rstoff und O< Äthersauerstoff bedeuten, erläutern dies:

	$M\alpha$	$M\gamma$	$M\gamma - M\alpha$
ıylather	56,96	58,34	1,38
t für $C_{12}H_{24}O<$ . . .			1,34

nan es im vorliegenden Falle nicht mit einem ringförmigen, einem olefinischen Gebilde zu tun, so müßte die Molekular- ıngefähr um 0,23 höher gefunden worden sein.

	$M\alpha$	$M\gamma$	$M\gamma - M\alpha$
ther	53,40	54,69	1,29
et für $C_{12}H_{20}O''$ . . .			1,27
yläther	54,88	56,19	1,31
et für $C_{12}H_{22}O<$ . . .			1,27
kurediäthylester . .	67,32	68,89	1,57
et für $C_{14}H_{24}O''_2O_2<$.			1,61
kuremonoäthylester	57,84	59,21	1,37
et für $C_{12}H_{20}O'O<O''_2$.			1,39

aus diesen Zahlen ergibt sich, daß weder die einfache ung, noch die sogenannte Brückenbindung in den derivaten einen Einfluß auf die molekulare Disper- ben.

das monocyklische Menthen, $C_{10}H_{18}$, und das bicyklische , $C_{10}H_{16}$, welche beide eine Äthylenbindung enthalten, ergaben nde Dispersionswerte, welche mit den berechneten gut über- ı (das Zeichen * bedeutet eine Äthylengruppe):

	$M\alpha$	$M\gamma$	$M\gamma - M\alpha$
. . . . .	45,62	46,92	1,30
ıet für $C_{10}H_{18}$*			1,27
. . . . .	43,67	44,90	1,23
ıet für $C_{10}H_{16}$*			1,20

d. deutsch. chem. Ges. 24, 3703 ff. (1891). — [2]) Ibid. 25, 151

Eine Äthylenbindung beeinflußt also auch bei me
und bicyklischen Verbindungen die Dispersion in bestim
Richtung.

Wenngleich Brühl die oben angegebenen Erfahrungen au
seinen späteren Arbeiten[1]) bestätigt fand, so zeigte die molekulare
persion in vielen anderen Fällen, besonders bei denjenigen al
lischen Verbindungen, welche mehrere Doppelbindungen sowie C
nylsauerstoff enthalten[2]), recht beträchtliche Abweichungen. Die Z
fielen um 0,12 bis 0,15 Einheiten sowohl höher wie niedriger (bei
vakrol sogar um 0,3 höher) aus. Dies beeinträchtigt natürlich
Wert der Dispersionsbestimmung als Diagnostikum für Körper de
nannten Art; bei den Carbonylverbindungen könnten die Abweich
allerdings auf einer Enolisation beruhen. Recht interessant sind
relativ großen Abweichungen bei dem Caron, dem Thujon (Tanac
sowie bei der Trimethylencarbonsäure, welche sämtlich den Trimeth
ring enthalten (vgl. auch über die Anomalien in der Refraktion d
und ähnlicher Körper S. 282):

	$M_\gamma - M_\alpha$:		Diff.
	Berechnet	Gefunden	
Caron	1,05	1,22	0,17
Thujon (Tanaceton)	0,99	1,11	0,12
Trimethylencarbonsäure	0,48	0,56	0,08
Tetramethylencarbonsäure	0,59	0,64	0,05

Ob dem Trimethylenring de facto ein höheres Dispersionsinkre
zukommt, muß späteren Untersuchungen, welche über ein reichliche
Beobachtungsmaterial verfügen, überlassen werden. Dasselbe gilt
die Tetramethylenverbindungen, deren einziger untersuchter Repräs
tant, die Monocarbonsäure, einen Unterschied von nur 0,05 vom
rechneten aufweist.

5. Drehung der Polarisationsebene.

In der alicyklischen Reihe tritt eine verhältnismäßig große Anz
optisch aktiver Verbindungen auf.

Historisch wichtig ist, daß unter den Verbindungen, für welc
Biot und Seebeck 1815 die optische Aktivität in flüssigem bzw. g
löstem Zustande zuerst entdeckten, auch alicyklische vorhanden war

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 151, 1788, 1796 (1892); 32, 1
(1899). — [2]) Ibid. 32, 1222 (1899).

mpher und Terpentinöl. Später wurde diese Erscheinung anderen im Pflanzenkörper erzeugten Stoffen nachgewiesen, n völlig bzw. teilweise gesättigten Ringkern enthielten, und ihre Derivate haben ein willkommenes Material[1]) zum r Bedingungen für die Aktivität geliefert. Ausnahmsweise Verbindungen auch durch Spaltung synthetisch dargestellter, r Körper entstanden.

her als optisch aktiv erkannten Körper enthalten sämtlich oder Sechsring oder gehören zu den bicyklischen Systemen, ere mit einem Drei-, Vier-, Fünf- oder Sechsring kombiniert

Es ist vorauszusehen, daß sich optische Isomerie[2]) auch onocyklischen Cyklopropan-, Cyklobutan- und Cykloheptan-gen nachweisen lassen wird, wenn Spaltungsversuche bei den auf synthetischem Wege zugänglichen Typen vorgenommen

ptisch isomeren alicyklischen Körper treten, wie überall sonst, ntgegengesetzt, aber gleichdrehenden Formen auf. Folgende nögen hier Platz finden:

. . . .	$[\alpha]_D = + 62\,2$	l-Carvon	$[\alpha]_D = - 62{,}46$
. . . .	„ $= + 37{,}33$	l-Borneol	„ $= - 37{,}74$
. . . .	„ $= + 44{,}22$	l-Campher	„ $= - 44{,}22$
säure . .	$[\alpha]_j = + 49{,}7$	l-Camphersäure . .	$[\alpha]_j = - 49{,}5$
ersäure .	„ $= + 48{,}4$	l-Isocamphersäure .	„ $= - 48{,}6$

beiden optischen Isomeren treten, wenn sie fest sind, oft zu mischen Verbindung zusammen. Diese zeichnet sich überhaupt inere Löslichkeit und höheren Schmelzpunkt aus, z. B.:

Camphersäuren[3]):

	Schmelzpunkt Grad	Löslichkeit in 100 Tln. Wasser bei 20° =
säure	187	6,96 Tle.
äure	187	—
säure	202—203	0,239 „

r verweisen in dieser Hinsicht auf: Landolt, Das optische Dre-gen organischer Substanzen, 2. Aufl., S. 17 ff. (1898). — [2]) Über „optisch isomer" vgl. Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, — [3]) Aschan, Acta Soc. scient. Fenniae. Tom. 21, Nr. 5

Isocamphersäuren:

	Schmelzpunkt Grad	Löslichkeit in 100 Tln. W bei 20° =
d-Isocamphersäure	171—172	0,356 Tle.
l-Isocamphersäure	171—172	0,337 „
r-Isocamphersäure	191	0,203 „

trans-Hexahydrophtalsäure[1]):

	Schmelzpunkt Grad
d-Säure	179—183
l-Säure	179—183
r-Säure	215

In einigen Fällen liegt der Schmelzpunkt der r-Verbindung derselben Temperatur und sogar niedriger wie bei den Komponen Beispiele:

Anhydride der Camphersäure:

	Schmelzpunkt Grad
d-Anhydrid	220—221
l-Anhydrid	220—221
r-Anhydrid	220—221

Anhydride der trans-Hexahydrophtalsäuren:

	Schmelzpunkt Grad
d-Anhydrid	164
l-Anhydrid	164
r-Anhydrid	140

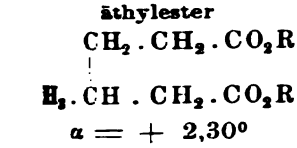
In bezug auf das abweichende Verhalten der r-Verbindungen über die Größe der Drehung bei den optisch isomeren alicyklis Körpern überhaupt wird auf die Spezialwerke über optische Isom hingewiesen[2]).

Bei der Anhydridbildung zweibasischer aktiver Säuren erleidet Drehungsvermögen, wie dies auch in der aliphatischen Reihe beobac

[1]) Werner und Conrad, Ber. d. deutch. chem. Ges. 32, 3046 (1 — [2]) Vgl. Landolt, loc. cit., S. 68 ff.

a ist, eine erhebliche Änderung. Aschan[1]) fand in bezug auf mphersäuren, deren Drehungsvermögen nahezu 50 ausmacht (vgl. daß ihre Anhydride in Benzollösung nur schwach drehen und in ormlösung inaktiv sind. Dies zeigt, daß aktive Substanzen Umständen keine Drehung aufweisen können, obwohl sie asymch gebaut sind; im vorliegenden Falle ließen sich die beiden ride durch Aufnahme von Wasser wieder in die ursprünglichen n Säuren umwandeln. Werner und Conrad[2]) beobachteten, daß, nd die aktiven trans-Hexahydrophtalsäuren eine Drehung von 18 zeigen, diese Konstante bei ihren Anhydriden unter Umkehrung ichens etwa 76 beträgt. Diese meistens schroffe Veränder Drehung hängt mit der Bildung eines neuen Ringes mmen[3]). Dasselbe läßt sich aus einem von Zelinsky[4]) mitn Fall ersehen. Die Methyladipinsäure besitzt nach Semmler[5]) ifisches Drehungsvermögen von etwa + 4 (es beträgt nämlich r eine 50prozentige alkoholische Lösung im 1dm-Rohr + 2°). raus durch Kalkdestillation erhaltene Methyl-1-cyklopentanon-3- gen stark optisch aktiv, mit $[\alpha]_D = + 135{,}9$.
uf Grund des folgenden Untersuchungsmateriales sind auch r und Desfontaines[6]) zu analogen Resultaten gelangt:

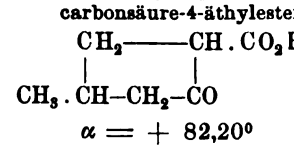
β-Methyladipinsäure-äthylester



$\alpha = + 2{,}30°$

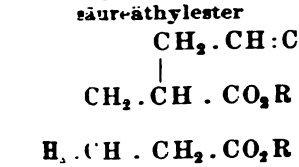
→

Methyl-1-cyklopentanon-3-carbonsäure-4-äthylester



$\alpha = + 82{,}20°$

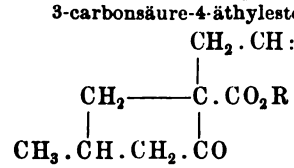
l-Methyl-δ-allyladipinsäure-äthylester



$\alpha = + 4{,}24°$

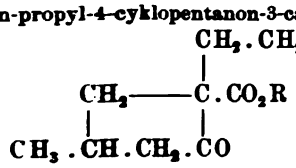
→

Methyl-1-allyl-4-cyklopentanon-3-carbonsäure-4-äthylester



$\alpha = + 62{,}54°$

Methyl-1-n-propyl-4-cyklopentanon-3-carbonsäure-4-äthylester



$\alpha = + 51{,}8°$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 2011 (1894). — [2]) Ibid. 32, 3048 (1899). — [3]) Vgl. Landolt, loc. cit., S. 263; van 't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., S. 109 (1894). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2489 (1902). — [5]) Ibid. 25, 3516 (1892). — [6]) Compt. rend. 136, 1613 (1903).

Es ist, wie die Verfasser hervorheben, die Umwandlung eines aktiven aliphatischen Moleküls in ein cyklisches von einer Erhöhung des Drehungsvermögens begleitet, und umgekehrt. Die Einführung des Allyl- und Propylradikals in das cyklische Molekül verringert das Drehungsvermögen. Die Drehung des Allylderivates ist größer[1]) als die des Propylderivates (vgl. ferner weiter unten).

Aus den Untersuchungen Waldens[2]) geht hervor, daß bei aliphatischen Verbindungen der Übergang einer einfachen Kohlenstoffbindung in die doppelte eine Erhöhung des Drehvermögens zur Folge hat. Der Mehrbetrag variiert ganz bedeutend: beispielsweise ist derselbe bei isobuttersaurem amyl—methakrylsaurem Amyl nur 0,57, bei hydrozimtsaurem—amylzimtsaurem Amyl 11,38.

In der alicyklischen Reihe läßt sich ebenfalls, wie Zelinsky[3]) hervorgehoben hat, ein beträchtlicher Einfluß der Äthylenbindung beobachten. Folgende von ihm dargestellte Reihe von aktiven Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-2} des Cyklopenten- und Cyklohexentypus läßt dies bei einem Vergleich mit den entsprechenden gesättigten Verbindungen ersehen:

	$[\alpha]_D$ =
Dimethyl-1, 3-cyklopentan	+ 1,78
Dimethyl-1, 3-cyklohexan	c : a + 0,65
Methyl-1-äthyl-3-cyklohexan	— 2.9

	$[\alpha]_D$ =
Methyl-1-methylen-3-cyklopentan	+ 57,67
Dimethyl-1, 3-cyklohexen	+ 95
Methyl-1-äthyl-3-cyklohexen	+ 56,8

Der die optische Aktivität steigernde Einfluß der doppelten Bindung tritt auch bei der Betrachtung folgender Reihen zusammengehöriger Verbindungen hervor:

Cyklopentanreihe:

	$[\alpha]_D$ =
Methyl-1-cyklopentanon-3	+ 135,9
Methyl-1-cyklopentanol-3	— 4,89
Methyl-1-jod-3-cyklopentan	— 2,30
Methyl-cyklopenten-2	+ 59,07

[1]) Vgl. auch Haller und March, Compt. rend. **138**, 1665 (1904). — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 569 (1896). — [3]) Ber. d deutsch. chem. Ges. **35**, 2494, 2682 (1902).

Cyklohexanreihe[1]):

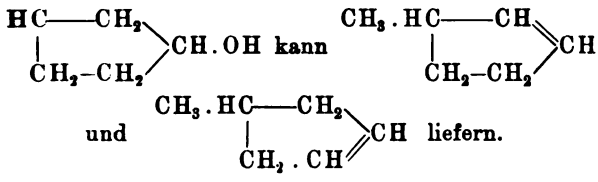
lohexanon-3	α_D in 1 dm-Rohr =	+ 11° 23′
lohexanol-3	„ „ 1 „ =	− 3° 40′
3-cyklohexan	„ „ 1 „ =	+ 2° 35′
lohexen	α_D	+ 81,49

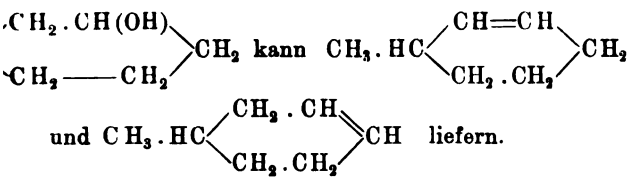
rt zu bemerken, daß die mitgeteilten Zahlen vielleicht nicht direkt vergleichbar sind. Einerseits wird nämlich bei dem von den Ketonen in die Alkohole die Zahl der optisch isomen verdoppelt, weshalb letztere Gemenge zweier aktiver darstellen können. Ein aktives Keton von dem Schema $O = yy$; $OH = z$; vgl. über den Sinn dieser Formelgenden Abschnitt S. 346 ff.):

klopentanon-3
lohexanon-3

$\frac{xy}{y}$ gibt zwei Alkohole: cis- $\frac{xz}{}$ und trans- $\frac{x}{z}$.

rseits kann die Wasserabspaltung aus den Alkoholen in t stattfinden, so daß die erhaltenen ungesättigten Kohlen- Gemenge sein könnten:





Bemerkungen betreffen auch die oben in der ersten Reihe n gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Immer- Zunahme des Drehvermögens bei den ungesättigten Kohlenen ganz beträchtlich.

den Einfluß der doppelten Bindung auf die Drehung liegen Untersuchungen von Haller und P. Th. Müller[2]) vor, en Vergleich zwischen verschiedenen Benzyl- und Benzylidenermöglichen:

---

insky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1534 (1897). — [2]) Compt. 1370 (1899); **129**, 1005 (1899).

	$[\alpha]_D$ =
Benzylcampher	+ 181,82 bis 183,08
Piperonylcampher	+ 133,74
Cuminylcampher	+ 89,25
m-Methoxybenzylcampher	+ 127,36
p-Methoxybenzylcampher	+ 95,43

	$[\alpha]_D$ =
Benzalcampher	+ 421,25
Piperonalcampher	+ 435,40
Cuminalcampher	+ 495,68
m-Methoxybenzalcampher	+ 379,35
p-Methoxybenzalcampher	+ 467,07

Das spezifische Drehungsvermögen des Camphers beträgt c : a 42; während die Einführung der verschiedenen Benzylreste dieses nur um das Zwei- bis Vierfache erhöht, steigt es bei den Benzylidenverbindungen bis auf den zehnfachen Betrag. Ähnliches tritt nach **Minguin** [1]) auch für die Alkyl- bzw. Alkylidencampher ein.

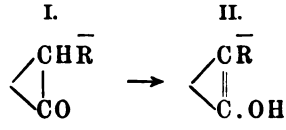
Einen interessanten Beitrag zu dieser Frage, welcher die Einwirkung der Enolisierung von Ketonen zu ungesättigten Alkoholen, also zugleich auch die einer eintretenden doppelten Kernbindung auf das Drehungsvermögen betrifft, haben ferner **Haller** und **Minguin** [2]) geliefert. Als Untersuchungsobjekt wurde Cyancampher und Camphocarbonsäure bzw. Camphocarbonsäureester angewandt.

Bei **Cyancampher** ergaben sich folgende Werte für nachstehende Lösungsmittel:

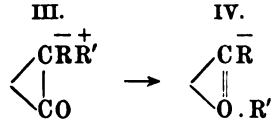
Lösungsmittel	$[\alpha]_D$
Benzol	0
Toluol	+ 4,03
p-Xylol	+ 3,03
Alkohol	+ 12,16
Methylcyanid	+ 27,92
Äthylcyanid	+ 28,58
Methyljodid	+ 37,3
Propyljodid	+ 36,3
Ameisensäure	+ 42,4
Essigsäure	+ 45,4
Isobuttersäure	+ 48,4

[1]) Compt. rend. **136**, 751 (1903); **138**, 577 (1904). — [2]) **Ibid. 136**, 1525 (1903).

Für alkoholische Lösungen, welche auf die gleiche Menge des Cyancamphers 0,03, 0,06 und 0,12 g Natrium enthielten, wurde eine Steigerung des Drehungsvermögens auf bezüglich + 68,5, + 88,8 und + 132,4 beobachtet. Dagegen zeigten gleich starke wässerige Lösungen von Cyancampher mit 7,41 bis 29,67 g Natriumhydroxyd pro Liter das gleiche Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 162{,}15^0$. Während letzteres also in nicht ionisierenden Lösungsmitteln, wie Benzol und seinen Homologen, klein ist, steigt es in den stark ionisierenden, besonders in den Alkali enthaltenden, ganz beträchtlich. Dasselbe ließ sich auch bei der Camphocarbonsäure und ihren Alkylestern beobachten. Bei Verbindungen des Typus I. mit einem labilen Wasserstoffatom sind die Schwankungen der Drehung beim Übergang in den Typus II. ganz bedeutend:



wogegen dies bei den Typen III. und IV. bei weitem nicht so stark hervortritt:



Der Einfluß der Ringhomologie wird durch die folgende Reihe illustriert, welche die Zahlen Zelinskys enthält:

		$[\alpha]_D$	Differenz
Dimethyl-1, 3-cyklopentan	c : a	+ 1,78	— 1,09
Dimethyl-1, 3-cyklohexan	c : a	+ 0,69	
Methyl-1-äthyl-3-cyklopentan		+ 4,34	— 7,24
Methyl-1-äthyl-3-cyklohexan		— 2,9	
Methylcyklopenten		+ 59,07	+ 22,4
Methylcyklohexen		+ 81,49	

Bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen scheint also eine Verminderung des Drehungswertes einzutreten, wenn der Fünfring zum Sechsring erweitert wird, bei den ungesättigten ist dies dagegen mit einer beträchtlichen Vergrößerung verbunden, doch sind diese Schlußfolgerungen aus den auf S. 291 angeführten Gründen unsicher, da man nicht weiß, ob hier ein einheitliches und deshalb vergleichbares Material vorliegt. Dasselbe läßt sich auch über die Zahlen der folgenden Reihe bemerken, welche den Einfluß der durch Anwachsen einer

Seitenkette, sowie der durch Hinzutritt weiterer Methylgruppen erzeu Homologie zeigen soll; in der Tat läßt dieselbe keine Regelmäßi erkennen:

		$[\alpha]_D$	Diffe
Dimethyl-1, 3-cyklopentan		+ 1,78	+
Methyl-1-äthyl-3-cyklopentan		+ 4,34	
Dimethyl-1, 3-cyklohexan	c : a	+ 0,69	−
Methyl-1-äthyl-3-cyklohexan		− 2,9	
Dimethyl-1, 3-cyklohexen		+ 95	−
Methyl-1-äthyl-3-cyklohexen		+ 56,8	
Methylcyklohexen		+ 81,49	+
Dimethylcyklohexen		+ 95,0	

Über den Einfluß eintretender Alkylgruppen in das Borny liegt eine ausführliche Untersuchung von Forster[1]) vor, woraus folgende Zahlen entnehmen:

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$[M]_D$ in Benzol	[M Alk
Bornylamin	—	—	+ 87,3	+
Methylbornylamin	+ 96,8	+ 161,6	160,1	1
Äthylbornylamin	93,0	168,3	163,4	1
n-Propylbornylamin	89,0	173,5	169,8	1
i-Propylbornylamin	84,0	163,8	158,1	1
Butylbornylamin	81,7	170,7	167,8	1
Dimethylbornylamin	62,5	113,1	107,8	
Diäthylbornylamin	—	—	130,8	1
Benzylbornylamin	—	—	204,3	1
o-Nitrobenzylbornylamin	—	—	213,1	
p-Nitrobenzylbornylamin	—	—	224,3	

Eine Methylgruppe steigert das spezifische Drehungsvermöge bedeutend, wogegen die Konstante beim Anwachsen des Alkyls abnimmt. Dagegen zeigt die molekulare Drehung $[M]_D$ ein Max bei der n-Propylverbindung. Mit dem Eintritt eines zweiten M in die Aminogruppe erfolgt eine beträchtliche Verminderung de hung. Durch das Benzyl- und die Nitrobenzylradikale wird sie erh vergrößert. Bemerkenswert sind die großen Unterschiede der kularen Drehung in Benzol- und Alkohollösung, welche besonde den Benzylverbindungen hervortritt.

Besonders starke Wirkung zeigt der Übergang des Stickstoff

[1]) Journ. Chem. Soc. 75, 934 (1899).

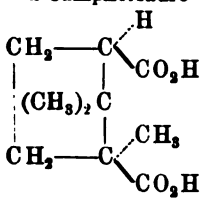
dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand; während der Eintritt von Alkylgruppen bei ersterem eine Erhöhung der Rechtsdrehung bewirkt, findet das Umgekehrte bei dem fünfwertigen Stickstoff statt, wie folgende Zahlen über die Jodide der Basen zeigen:

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Bornylaminhydrojodid	+ 16,0	+ 44,9
Trimethylbornylammoniumjodid	— 3,9	— 12,6
Dimethyläthylbornylammoniumjodid	— 3,3	— 11,1
Dimethylpropylbornylammoniumjodid	— 4,1	— 14,4
Dimethylbutylbornylammoniumjodid	— 3,1	— 11,3

Auch hier ist die Veränderung bei der Propylverbindung die größte.

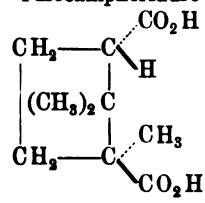
Über den Einfluß der alicyklischen cis-trans-Isomerie auf die optische Drehung ist nur wenig bekannt. Hervorzuheben ist zunächst, daß in den Camphersäuren bei der Umlagerung von der cis-Form (die Camphersäuren mit $[\alpha]_j = + 49{,}6$) in die trans-Form (die Isocamphersäuren mit $[\alpha]_j = - 48{,}5$) ein fast gleich großes, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen auftritt. Hierbei findet die Umlagerung nur bei dem einen carboxylhaltigen System statt, weil sonst z. B. aus der d-Camphersäure die spiegelbildisomere l-Camphersäure, welche auch eine cis-Verbindung ist, entstehen würde (Aschan[1]):

d-Camphersäure



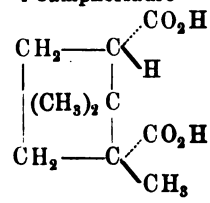
gibt

l-Isocamphersäure



und nicht

l-Camphersäure



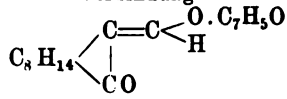
In anderen Fällen ist die Veränderung in der Drehung der cis-trans-Isomeren zwar beträchtlich, aber nicht von einer Veränderung des Zeichens begleitet, wie bei den von Wallach[2]) dargestellten Limonennitrosochloriden:

		$[\alpha]_D$
d-Limonen	α-Nitrosochlorid	+ 313,4
	β-Nitrosochlorid	+ 240,3
l-Limonen	α-Nitrosochlorid	— 314,8
	β-Nitrosochlorid	— 242,2

[1]) Ann. Chem. Pharm. **316**, 217 (1901). — [2]) Ibid. **252**, 108 (1889); **270**, 171 (1892).

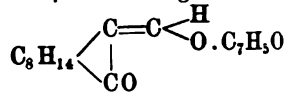
Die Wirkung der aliphatischen cis-trans-Isomerie läßt sich den von Bishop, Claisen und Manasse[1]) untersuchten stereom Oxymethylencampherbenzoaten ersehen, welche unzweifelhaft stere sind[2]). Sie enthalten eine cyklische asymmetrische Gruppe, den (pherrest, mit einem Äthylenrest $>C=C<^{a}_{b}$ verbunden.

α-Verbindung



$[\alpha]_D = + 139{,}02$

β-Verbindung



$[\alpha]_D = + 159{,}29$

Hieraus ergibt sich, daß die aliphatische cis-trans-Isomeri Einfluß ist auf die durch ein und dasselbe asymmetrische System Campherrest, erzeugte Drehung.

Zum Teil recht beträchtliche Unterschiede in der Drehun auf derselben Ursache beruhen, ergaben sich aus einer von Hartw ausgeführten ausführlichen Untersuchung über das Drehungsvern der sauren und neutralen d- und l-Borneolester, sowie der l-Me ester der Maleïn- und Fumarsäure, Citrakonsäure und Mesakon Dadurch werden die älteren Untersuchungen Waldens[4]) übe Wirkung der aliphatischen cis-trans-Isomerie auf das aktive Syste Fuselölamylalkohols bestätigt.

Über den optischen Einfluß der geometrischen Isomerie, w durch den doppelt gebundenen Oximstickstoff bedingt ist, verweise auf eine jüngst erschienene Arbeit von Wallach[5]).

6. Magnetische Rotation.

Bekanntlich erhalten fast alle durchsichtigen Stoffe vorüberg die Fähigkeit, die Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahl zulenken, wenn man sie in ein magnetisches Feld oder in das I einer vom galvanischen Strom durchflossenen Drahtspirale bringt. von Faraday 1846 entdeckte Erscheinung wurde seit 1882 vo H. Perkin sen.[6]) in bezug auf den Zusammenhang mit der chemi Zusammensetzung näher untersucht. Die von ihm als spezifi Rotation bezeichnete Konstante r bedeutet das Verhältnis, in wel der untersuchte Stoff einerseits und andererseits eine in dems magnetischen Felde befindliche Wassersäule zueinander stehen. bei müssen sich die Längen der Schichten umgekehrt wie ihre

[1]) Ann. Chem. Pharm. 281, 331 (1894). — [2]) Aschan, Privatmitte — [3]) Studien über das optische Drehungsvermögen aliphatisch cis-tran merer Verbindungen. Dissertation, Helsingfors 1904, S. 40. — [4]) Zei phys. Chem. 15, 651 ff. (1894); 20, 377 ff. (1896). — [5]) Ann. Chem. Pl 332, 337 (1904). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 1368 (1882); J Chem. Soc. 45, 430 (1884); 65, 404 (1894); 69, 1025 (1896); Zeitschr. Chem. 21, 451, 561 (1896).

[illegible]en Gewichte verhalten. Wenn α den Drehungswinkel bezeichnet, [illegible] eine Säule von der Länge l des untersuchten Stoffes mit der Dichte [illegible]eigt, und die entsprechenden Werte für Wasser α_1, l_1 und d_1 sind, [illegible]ist die spezifische Rotation

$$r = \frac{\alpha l_1 d_1}{\alpha_1 l d}.$$

Die molekulare Rotation wird hieraus durch Multiplikation mit $\frac{M}{18}$ erhalten, worin M das Molekulargewicht des Stoffes und 18 das des [illegible]assers bezeichnen.

Es hat sich gezeigt, daß die molekulare Rotation eine in hohem [illegible]rade konstitutive Eigenschaft der Körper ist. Sie kann aus einer Formel

$$r = C + n.1{,}023$$

[illegible]erechnet werden, worin C eine in den verschiedenen Reihen wechselnde [illegible]onstante, n die Anzahl der CH_2-Gruppen darstellt. C ist bei Paraf[illegible]nen und Isoparaffinen, bei den isomeren Alkoholreihen, bei den Stellungs[illegible]omeren der Benzolreihe und sogar bei den Stereomeren des cis-trans-[illegible]ypus verschieden und schwankt für verschiedene Reihen ganz [illegible]beträchtlich.

Den Einfluß der Ringbindung auf die magnetische Rotation hat Perkin sen. in einer Abhandlung[1]) vom Jahre 1902 behandelt.

In der aliphatischen Reihe erzeugt eine Äthylenbindung eine Erhöhung der molekularen Drehung, welche trotz der Verminderung um zwei Wasserstoffatome um 0,743 bis 1,112 größer als die der entsprechenden gesättigten Verbindungen ist. Dagegen führt die Ringbindung eine Verminderung herbei, welche bei den untersuchten Monocarbonsäuren, Dicarbonsäureestern und Ketonen etwa — 0,60 beträgt, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

	Molekulare Rotation	Differenz für Ringbindung
Ameisensäure + 3 × CH_2 = 1,671 + 3 × 1,023[2])	4,740	— 0,599
Trimethylencarbonsäure	4,141	
Essigsäure + 3 × CH_2 = 2,525 + 3 × 1,023	5,594	— 0,546
Tetramethylencarbonsäure	5,048	
Propionsäure + 3 × CH_2 = 3,462 + 3 × 1,023	6,531	— 0,640
Pentamethylencarbonsäure	5,891	
Valeriansäure + 3 × CH_2 = 5,513 + 3 × 1,023	8,582	— 0,607
Methylhexamethylencarbonsäure	7,975	

[1]) Journ. Chem. Soc. **81**, 292 (1902). — [2]) Über den Grund dieser Berechnungsweise bei dem Vergleich vgl. Loc. cit., S. 293.

	Molekulare Rotation	Differenz für Ringbindung
Diäthyloxalat + 3 × CH_2 = 6,654 + 3 × 1,023 . .	9,723	
Trimethylendicarbonsäurediäthylester	9,166	— 0,557
Diäthylmalonat + 3 × CH_2 = 7,410 + 3 × 1,023 .	10,479	
Tetramethylendicarbonsäurediäthylester	9,940	— 0,539
Aceton + 3 × CH_2 = 3,516 + 3 × 1,023	6,585	
Tetramethylenmethylketon	5,901	— 0,684
Methyläthylketon + 3 × CH_2 = 4,452 + 3 × 1,023	7,521	
Tetramethylenäthylketon	6,911	— 0,610

Der Vergleich zwischen Cyklohexan und Hexan zeigt, daß die Differenz wegen der Ringbindung für die Kohlenwasserstoffe größer als — 0,60 und in diesem Falle — 0,982 beträgt:

	Molekulare Rotation	Differenz
Hexan	6,646	
Cyklohexan	5,664	— 0,982

Bei dem Monochlor- und Dichlorcyklohexan ist der Einfluß der Ringbindung wieder kleiner, und zwar fällt derselbe mit der Anzahl der Chloratome:

	Molekulare Rotation		Differenz für die Ringbindung
	Gefunden	Berechnet	
Chlorcyklohexan	7,489	8,125	— 0,636
Dichlorcyklohexan	8,930	9,413	— 0,483

Der Einfluß einer Äthylenbindung in einem monocyklischen Gebilde geht aus folgenden Zahlen hervor:

	Molekulare Rotation	Differenz
Tetrahydrobenzol	6,392	
Cyklohexan	5,658	+ 0,734

Diese Differenz ist praktisch dieselbe wie die (+ 0,720) für ungesättigten Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe gefundene.

rde gezeigt, daß eine einfache Bindung bei einer Anzahl
eine Veränderung in der magnetischen Rotation von etwa
ugt. Aus den Bestimmungen Perkins geht nun weiter
die bicyklischen Körper fast die doppelte Ver-
zeigen. Als Differenzen wurden gefunden

Für Campher . . . . . — 1,290
Für Borneol . . . . . — 1,273,

monocyklische Menthol den Unterschied von nur — 0,694

zielles Interesse kommt den Bestimmungen der magnetischen
r Camphen, Pinen und die Limonene zu. Camphen ent-
Doppelring und ist außerdem ungesättigt. Unter Berück-
des letzteren Umstandes ergab sich für die zweifache Ring-
ein eine Differenz von — 1,331, welche nur wenig von der
rs abweicht. Die molekulare Rotation des Pinens erwies
59 höher als die des Camphens. Für die beiden aktiven
urde die Zahl 11,204, statt des unter Berücksichtigung der
dung im Kerne sowie in der Seitenkette berechneten Wertes
alten. Für die Ringbindung allein ergab sich für die Li-
elbe Differenz von — 0,982 wie für das Cyklohexan (siehe

ug auf den Einfluß verschiedener Substituenten auf die
Rotation der Körper der Campher- und Dipentenreihe mag
f die Perkinsche Abhandlung[1]) verwiesen werden.
neineres Interesse gebührt aber dem Befunde, daß die Er-
der Polymethylenringe um die Gruppe CH_2 fast denselben
on rund 1,023 in magnetischer Rotation erzeugt wie in der
en Reihe. Dies geht aus den für folgende ringhomologe ali-
Monocarbonsäuren ermittelten Zahlen hervor:

	Molekulare Rotation	Differenz
lencarbonsäure	5,891	1,023
amethylencarbonsäure	6,914	1,059
methylencarbonsäure	7,973	

ens verfügen wir bis auf weiteres bei den alicyklischen Ver-
über ein allzu spärliches Material, um feinere Unterschiede
gnetischen Rotation, welche auf Veränderungen im moleku-
beruhen, beobachten zu können. Hoffentlich wird der ver-
cher, welchem wir unsere Kenntnisse über diesen ungewöhn-

rn. Chem. Soc. 81, 301 ff. (1902).

lich stark konstitutiven Faktor verdanken, seine Untersuchungen a auf dem alicyklischen Gebiete fortsetzen und erweitern.

7. Dissoziationskonstanten alicyklischer Säuren.

Durch die von Ostwald[1]) aus der Dissoziationstheorie der E trolyte abgeleitete und durch die Erfahrung in weitestem Um bestätigte Gleichung

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)}{1-\frac{\mu_v}{\mu_\infty}} = \frac{\mu_v^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)} = kv$$

hat sich der Einfluß wechselnder Verdünnung auf die Leitfähigkeit, die Änderung der molekularen Leitfähigkeit, bei mäßig dissozi binären Elektrolyten, insbesondere der Säuren, quantitativ darst lassen. In der Gleichung bedeutet μ_v die Leitfähigkeit bei der gewandten Verdünnung v (in Litern ausgedrückt), μ_∞ die Leitfähi bei unendlicher Verdünnung. Die Konstante k hat sich nach den fassenden Untersuchungen Ostwalds[2]) über die organischen S als eine von der Konstitution der betreffenden Säuren stark abhä Größe gezeigt, wodurch ihr erhebliches Interesse zukommt. Da meist einen sehr kleinen Wert hat, wendet man statt ihrer $K = 1$ an und nennt K die Dissoziationskonstante oder besser den D soziationskoeffizienten.

Über die Leitfähigkeit der alicyklischen Carbonsäuren liegen bi nur spärliche Angaben vor. Wir stellen sie in der folgenden Ta zusammen[3]):

a. Säuren der Cyklopropanreihe.

	K	Autor
1. Cyklopropancarbonsäure	0,00144	Dalle[4])
2. Cyklopropandicarbonsäure-1,1	2,14	Smith

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 270 (1888); Ostwald und Luth Physiko-chemische Messungen, 2. Aufl., S. 412 (1902). — [2]) Aus den Abh lungen der Königl. sächs. Ges. f. Wissenschaften 15, Nr. 2 (1889); Zeit phys. Chem. 3, 170, 241, 369 (1889). — [3]) Außer in den Abhandlungen d vorigen Zitates liegen Angaben hierüber vor von Bethmann, ibid. 5, (1890); Bader, ibid. 6, 289 (1890); Walden, ibid. 8, 431 (1891); 10, 638 (1892); Smith, ibid. 25, 144, 193 (1898); Walker, Journ. Chem. 61, 696 (1892); 65, 576, 586 (1894); einzelne Angaben sind unter den Au angegeben. — [4]) Chem. Centralbl. 1902, I, 914.

b. Säuren der Cyklobutanreihe.

	K	Autor
ncarbonsäure	0,00182	Walker
ndicarbonsäure-1, 1	0,0800	Smith
ndicarbonsäure-1, 2 (cis-)	0,0066	Walker
ndicarbonsäure-1, 2 (trans-)	0,0028	„
ure $C_6H_5.CH—CH.CO_2H$ / $HO_2C.CH—CH.C_6H_5$	0,00497	Bader
ure $C_6H_5.CH—CH.CO_2H$ / $C_6H_5.CH—CH.CO_2H$	0,0108	„

c. Säuren der Cyklopentanreihe.

ure (Tetramethyl-1, 2, 2, 3-cyklo-		
rbonsäure-1)	0,00044	Ostwald
ndicarbonsäure-1, 2 (cis-)	0,0158	Walker
ndicarbonsäure-1, 2 (trans-) . . .	0,0120	„
ndicarbonsäure-1, 3 (cis-)	0,00536	Popischill[1])
ndicarbonsäure-1, 3 (trans-) . . .	0,00504	„
amphersäure (Trimethyl-1, 2, 2-cyklo-		
icarbonsäure-1, 3)	0,00229	Smith
ersäure	0,00174	„
lsäure	0,0018	Walker
ampholytsäure	0,00093	„

. Säuren (gesättigte) der Cyklohexanreihe.

ndicarbonsäure-1, 2 (cis-)	0,0044	Ostwald[2])
ndicarbonsäure-1, 2 (trans-)	0,0062	„ [2])
ndicarbonsäure-1, 4 (cis-)	0,0050	Smith
ndicarbonsäure-1, 4 (trans-)	0,00456	„
ntetracarbonsäure-1, 1, 3, 3	0,12	Walker

Ungesättigte Säuren der Cyklohexanreihe.

drophtalsäure	0,059	Ostwald[2])
ydrophtalsäure	0,0076	Smith
drophtalsäure (trans-)	0,0118	Ostwald[2])
trophtalsäure	0,0155	„
trophtalsäure	0,0172	„
trophtalsäure (trans-)	0,0246	„
ydroterephtalsäure	0,0050	Smith

f. Säuren der Benzocyklohexanreihe. (Hydronaphtalinreihe.)

o-α-naphtoësäure	0,00445	Bethmann
o-α-naphtoësäure	0,0114	„

1. deutsch. chem. Ges. 31, 1955 (1898). — [2]) Vgl. v. Baeyer, harm. 269, 162 (1892).

f. Säuren der Benzocyklohexanreihe.
(Hydronaphtalinreihe.)

	K	Autor
30. Δ^3-Dihydro-α-naphtoësäure	0,0081	Bethm
31. Tetrahydro-β-naphtoësäure	0,0025	Bader
32. Δ^1-Dihydro-β-naphtoësäure	0,0029	„
33. Δ^2-Dihydro-β-naphtoësäure	0,00515	„
g. Säuren der Cycloheptanreihe.		
34. Δ^1-Cycloheptencarbonsäure	0,000963	Roth[1])
35. Δ^2-Cycloheptencarbonsäure	0,00261	„
36. α-Isophenylessigsäure ($\Delta^{1,3,5}$-Heptatriencarbonsäure?)	0,00367	Bader
37. β-Isophenylessigsäure ($\Delta^{1,4,6}$-Heptatriencarbonsäure?)	0,00401	„
38. γ-Isophenylessigsäure ($\Delta^{1,3,6}$-Heptatriencarbonsäure?)	0,00379	Roth-mu
39. δ-Isophenylessigsäure ($\Delta^{2,4,6}$-Heptatriencarbonsäure?)	0,00396	„

Das vorhandene Material erlaubt nur in einem Fall, den Einfluß eigentlichen Homologie auf den Dissoziationskoeffizienten zu beurte und zwar in der Pentamethylenreihe. Vergleichen wir nämlich die Cy pentandicarbonsäuren-1,3 (Nr. 11 in der Tabelle) mit den Campl säuren, welche drei Methyle mehr enthalten (Nr. 12 und 13), so fin wir, daß die in sich kleinen Dissoziationskonstanten sowohl in der wie in der trans-Reihe abnehmen. Ob dies allgemein ist, läßt leider nicht ersehen. Zwei zum Carboxyl in benachbarter Stellung findliche Phenylgruppen erhöhen die Konstante, was beim Vergleich Truxillsäuren (Nr. 7 und 8) mit der cis-Cyklobutandicarbonsäure- (Nr. 5) erhellt.

In betreff des Effektes der Ringhomologie lassen sich kaum Re aufstellen. Für die gesättigten Monocarbonsäuren liegen nur Beispiele vor, die Cyklopropan- und Cyklobutancarbonsäure, welche schwache Säuren sind, mit bezüglich $K = 0{,}00144$ und $0{,}00182$; Affinität würde also in den beiden ersten Reihen unbedeutend mit Erweiterung des Ringes steigen. Für die beiden 1,1-Dicarbonsäu derselben Reihen findet das Umgekehrte statt: von der ungewöhn starken Cyklopropandicarbonsäure-1,1 ($K = 2{,}14$) fällt die Di ziationskonstante bedeutend, indem die Cyklobutandicarbonsäure $= 0{,}08$) etwa 25 mal schwächer ist.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 2032 (1900). — [2]) Ibid. 32, 1 (1899).

Bei den 1,2-Dicarbonsäuren, welche auch verhältnismäßig schwache Säuren sind und die hier nochmals angeführt werden:

cis-Reihe	K	trans-Reihe	K
Cyklobutandicarbonsäure-1, 2	0,0066	Cyklobutandicarbonsäure-1, 2	0,0028
Cyklopentandicarbonsäure-1,2	0,0158	Cyklopentandicarbonsäure-1,2	0,0120
Cyklohexandicarbonsäure-1, 2	0,0044	Cyklohexandicarbonsäure-1, 2	0,0062

Ändert sich die Konstante in der Art, daß eigentümlicherweise die Cyklopentanverbindungen stärker sind als die Säuren der Cyklobutan- und Cyklohexanreihe.

Die Stärke der Dicarbonsäuren nimmt mit der Entfernung der Carboxyle ab. Besonders wird dies beim Vergleich der 1,1- und 1, 2-Säuren ersichtlich; letztere erweisen sich (in dem einzig vergleichbaren Fall Nr. 3 u. 4) viel schwächer. Dagegen übt die weitere Entfernung der Carboxyle aus der 1,2-Stellung in die 1,3- bzw. 1,4-Stellung einen unbedeutenderen Einfluß aus:

	K	K
4. Cyklobutandicarbonsäure-1,1	0,0800	—
5 u. 6. Cyklobutandicarbonsäure-1,2 . .	(cis-) 0,0066	(trans-) 0,0028
10. Cyklopentandicarbonsäure-1,2	„ 0,0158	„ 0,0120
11. Cyklopentandicarbonsäure-1,3	„ 0,00536	„ 0,00504
16. u. 17. Cyklohexandicarbonsäure-1,2 . .	„ 0,0044	„ 0,0062
18. u. 19. Cyklohexandicarbonsäure-1,4 . .	„ 0,0050	„ 0,00456

Bei den aliphatisch cis-trans-isomeren Säuren ist die cis-Modifikation erheblich stärker als die trans-Form, wie Ostwald[1]) an den folgenden Säuren gezeigt hat:

	K		K
Maleïnsäure	1,17	Citrakonsäure	0,340
Fumarsäure	0,093	Mesakonsäure	0,079

Ähnliches läßt sich auch in der alicyklischen Reihe bemerken, nur sind die Unterschiede hier kleiner, da die Carboxyle der trans-Verbindungen wegen der Ringbindung einander räumlich näher liegen, und in einem Falle, nämlich bei der Cyklohexandicarbonsäure-1, 2 (Hexahydrophtalsäure), ist die trans-Form sogar etwas stärker:

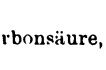
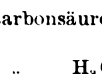
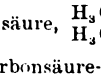
[1]) Zeitschr. phys. Chem. 3, 380 (1889).

	K
Cyklobutandicarbonsäure-1,2 (cis-)	0,0066
Cyklobutandicarbonsäure-1,2 (trans-)	0,0028
Cyklopentandicarbonsäure-1,2 (cis-)	0,0158
Cyklopentandicarbonsäure-1,2 (trans-)	0,0120
Cyklopentandicarbonsäure-1,3 (cis-)	0,00536
Cyklopentandicarbonsäure-1,3 (trans-)	0,00504
Cyklohexandicarbonsäure-1,2 (cis-)	0 0044
Cyklohexandicarbonsäure-1,2 (trans-)	0,0062
Cyklohexandicarbonsäure-1,4 (cis-)	0,0050
Cyklohexandicarbonsäure-1,4 (trans-)	0,00456

Die Vermehrung der Anzahl der Carboxyle steigert, wie in all anderen Reihen, die Dissoziationskonstante:

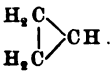
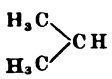
	K
Cyklobutancarbonsäure	0,00182
Cyklobutandicarbonsäure-1,1	0,0800
Cyklobutandicarbonsäure-1,2 (trans-)	0,0028
Cyklohexandicarbonsäure-1,2 (trans-)	0,0062
Cyklohexandicarbonsäure-1,4 (trans-)	0,00456
Cyklohexantetracarbonsäure-1,1,3,3	0,12

Was dann den Einfluß der Ringbindung betrifft, so läßt sich aus der folgenden Reihe ersehen:

	K
Cyklopropancarbonsäure, 	0,00144
Isobuttersäure, ...	0,00149
Cyklopropandicarbonsäure-1,1, 	2,14
Dimethylmalonsäure, 	0,077
Cyklobutandicarbonsäure-1,2 (cis-)	0,0066
Dimethylbernsteinsäure (cis-)	0,0123
Cyklobutandicarbonsäure-1,2 (trans-)	0,0028
Dimethylbernsteinsäure (trans-)	0,0191
Hexahydrophtalsäure (cis-)	0,0044
Diäthylbernsteinsäure (cis-)	0,0343
Hexahydrophtalsäure (trans-)	0,0062
Diäthylbernsteinsäure (trans-)	0,0245

Im allgemeinen tritt durch die Ringbindung eine Erniedrigung des Dissoziationsvermögens ein, mit einer einzigen Ausnahme, welche sich kundgibt in der etwa 30fachen Vermehrung der Dissoziationskonstante der Dimethylmalonsäure, wenn sie unter Verkettung der beiden Methylgruppen zu Cyklopropandicarbonsäure-1,1 wird.

Hier sei noch die einzige Angabe mitgeteilt, welche sich auf den Einfluß der Ringbindung auf die Dissoziationsfähigkeit von Aminen bezieht. Dalle[1]) hat folgende Zahlen erhalten:

	K
Äthylenmethylamin,  + H_2O . . .	0,044
Butylamin,  + H_2O	0,031

Die Ringbindung erzeugt also hier eine kleine Vermehrung der Basizität.

Schließlich mag noch einiges über die Einwirkung der doppelten Bindungen auf die Dissoziation erwähnt werden. Wie in der aliphatischen Reihe wirkt die benachbarte $\alpha\beta$-Stellung der Äthylengruppe im allgemeinen erhöhend auf die Konstante, was aus der mitgeteilten Tabelle zu ersehen ist (man vgl. Nr. 21 mit 22 und 23, 29 mit 30). Doch ist auch das Gegenteil zu bemerken (vgl. 32 und 33, 24 und 25 mit 26[2]).

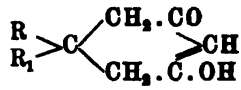
Von erheblichem Interesse ist die folgende Zusammenstellung über möglichst vergleichbare Verbindungen, woraus die Veränderung des Dissoziationsvermögens bei abnehmendem Wasserstoffgehalt, also bei Eintritt einer oder mehrerer Doppelbindungen, hervortritt:

	K
Hexahydrophtalsäure (trans-)	0,0062
Δ^2-Tetrahydrophtalsäure	0,0076
$\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure	0,0172
Phtalsäure	0,121
Tetrahydro-β-naphtoësäure	0,0025
Δ^2-Dihydro-β-naphtoësäure	0,00515
β-Naphtoësäure	0,00678
Tetrahydro-α-naphtoësäure	0,00445
Δ^1-Dihydro-α-naphtoësäure	0,0114
Δ^2-Dihydro-α-naphtoësäure	0,0081
α-Naphtoësäure	0,0204

[1]) Chem. Centralbl. **1902**, I, 914. — [2]) Vgl. auch Fichter und Pfister, Ann. Chem. Pharm. **334**, 201 (1904).

Die Dissoziationskonstante steigt also in sämtlichen Fällen mit Anzahl der Doppelbindungen. Dasselbe läßt sich bei den ungesät Säuren der Cycloheptanreihe (Nr. 34 bis 39) beobachten.

In einer belehrenden Abhandlung haben ferner v. Schilling Vorländer[1]) den Einfluß der Ringbindung auf die Acidität cyklischen Diketonen (bzw. den entsprechenden Enolformen dersel im Vergleich mit ähnlich konstituierten Verbindungen mit offener K untersucht. Sie finden, daß das Hydroresorcin und seine Homol des Typus



wo R und R′ auch Wasserstoff sein kann, viel stärkere Säuren als aliphatischen β-Diketone sind, wie folgende Tabelle zeigt:

	K
Hydroresorcin	0,00055
Methylhydroresorcin	0,00057
Dimethylhydroresorcin	0,00071
Phenylhydroresorcin	0,0012
Methylhydroresorcyläthylester	0,0037
Dimethylhydroresorcyläthylester	0,0048
Phenylhydroresorcyläthylester	0,0061

Demgegenüber für

	K
Acetylaceton	0,000005

Das Hydroresorcin ist daher eine etwa 100 mal stärkere Säure als s aliphatisches Analoge.

Der Tabelle ist ferner, wie v. Schilling und Vorländer hervo heben, zu entnehmen, daß die Acidität des Hydroresorcinmoleküls d dem Eintritt von Methylgruppen successive steigt, was auch Ostwald und Walden[3]) bei alkylierten Bernsteinsäuren und Glutarsäuren beo achtet haben.

8. Verbrennungswärme.

Durch die Arbeiten von J. Thomsen, Berthelot und Stohmann wurde bekanntlich ermittelt, daß ein deutlicher Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Verbrennungswärme organischer

[1]) Ann. Chem. Pharm. 308, 184 (1899). — [2]) Zeitschr. physik. Chem 3, 382 (1889). — [3]) Ibid. 8, 454 (1891).

ber besteht. Diese Beziehungen sind größtenteils additiver Natur, ben machen sich aber auch konstitutive Einflüsse deutlich geltend. n auch über die Verbrennungswärme der alicyklischen Verbindungen allzu großes Material vorliegt, so lassen sich doch darüber einige meine Gesichtspunkte herausfinden. Dazu tragen besonders die nen Bestimmungen Stohmanns bei.

Wir beginnen wieder mit dem Einfluß der Homologie. Die nachnden Werte sind von P. Zubow[1]) bestimmt und stellen, wie auch übrigen in diesem Kapitel mitgeteilten, die in Kilogramm-Kalorien gebenen Verbrennungswärmen bei konstantem Volum, bezogen auf Grammolekül der Verbindung (und auf Wärmekapazität des Wassers 20°) dar:

	Verbrennungswärme	Diff.
Methylcyklopentan	945,7	153,8
1,3-Dimethylcyklopentan	1099,5	
Cyklohexan	943,4[2])	157,4
Methylcyklohexan	1100,8	147,3
1,3-Dimethylcyklohexan	1248,1	157,9
1,3,3-Trimethylcyklohexan	1406,0	

Der Einfluß der durch hinzutretende Methylgruppen erzeugten nologie ist also keineswegs konstant, weicht aber nicht allzuviel s der Zahl 156 Kal. ab, welche Stohmann bei den Alkoholen der treihe und Thomsen bei den gasförmigen Alkylchloriden ermittelt . Die Stellung der Seitengruppen übt einen nicht unerheblichen fluß aus, wie aus den folgenden Zahlen Zubows hervorgeht:

	Verbrennungswärme	Diff.
Methylcyklohexan	1100,8	152,0
1,1-Dimethylcyklohexan	1252,8	
Methylcyklohexan	1100,8	147,3
1,3-Dimethylcyklohexan	1248,1	
Methylcyklohexan	1100,8	138,1
1,4-Dimethylcyklohexan	1238,9	

Nachstehende von Zubow ermittelte Werte für cyklische Alkohole d Ketone seien noch angeführt:

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 708 (1901); Chem. Centralbl. 1902, 161. — [2]) Stohmann hat wegen unreinen Materials — Journ. prakt. em. [2] **48**, 451 (1893) — einen viel niedrigeren Wert (933,2) gefunden.

	Verbrennungswärme	Diff.
Cyklohexanol	897,3	149,9
Methylcyklohexanol-3 (optisch aktiv)	1047,2	
Dimethyl-1,3-cyklohexanol-5	1193,1	145,9
Methyl-1-cyklohexanon-3	1003,4	136,1
Dimethyl-1,3-cyklohexanon-2	1139,5	

Es ist jedoch keine völlige Homologie zwischen den Gliedern dieser Reihen vorhanden. Immerhin läßt sich schon aus den gegebenen Beispielen ersehen, daß die Stellungsisomerie in der alicyklischen Reihe einen ganz bedeutenden Einfluß auf die Verbrennungswärme ausübt. Stärkere auf Kern- bzw. Stellungsisomerie beruhende Schwankungen sind nur ausnahmsweise auch in der Fettreihe beobachtet worden, z. B. bei den Isomeren (Zubow[1]):

	Verbrennungswärme
Normaler Butylalkohol	643,8
Isobutylalkohol	641,0
Tertiärer Butylalkohol	634,5

Der Einfluß der Ringhomologie läßt sich aus folgenden Reihen ersehen (Zubow):

	Verbrennungswärme	Diff.
Methylcyklopentan	945,7	155,1
Methylcyklohexan	1100,8	
Dimethyl-1,3-cyklopentan	1099,5	148,6
Dimethyl-1,3-cyklohexan	1248,1	
Cyklohexan	943,4	152,9
Cykloheptan	1096,3	

sowie aus den nachstehenden, von Stohmann und Kleber[2]) bestimmten Werten (S. 309).

Man sieht, daß die Werte variieren; wo es sich aber um wirkliche Ringhomologie handelt, bewegen sie sich um etwa 155. Der Unter-

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 926 (1898); Chem. Centralbl. 1899, I, 586. — [2]) Journ. prakt. Chem. (2) 45, 475 (1892).

	Verbrennungswärme	Diff.
cis-Cyklopropandicarbonsäure-1,2 . . .	484,4	158,0
cis-Cyklobutandicarbonsäure-1,2	642,4	
trans-Cyklopentandicarbonsäure-1,2 . .	775,7	133,3
trans-Cyklohexandicarbonsäure-1,4 . .	929,5	153,8
Cyklopropandicarbonsäure-1,1	483,5	158,9
Cyklobutandicarbonsäure-1,1	642,4	

ad zwischen Dimethyl-1,3-cyklopentan und -cyklohexan ist jedoch llend niedrig. Die allzu kleine Differenz zwischen der Cyklobutan- der Cyklopentandicarbonsäure-1,2 beruht dagegen wahrscheinlich uf, daß erstere die cis-, letztere die trans-Säure ist.

Wir gelangen dann zu dem thermochemischen Einfluß der gbindung. Darüber liegt eine ausführliche Auseinandersetzung Stohmann und Kleber[1]) vor, woraus wir folgende Daten entmen.

Die Verfasser sind der Ansicht, daß bei den alicyklischen Dicarbonren der auf einer verschiedenen Konfiguration beruhende Unteried in der Verbrennungswärme bei den alicyklischen Säuren nur bedeutend ist, wogegen zwischen Fumar- und Maleïnsäure eine sehr bliche Differenz tatsächlich besteht. Gegen diese Annahme müssen r Einspruch erheben, da Stohmann und Kleber nur ein einziges ar geometrisch isomerer Säuren untersucht haben, nämlich die beiden xahydroterephtalsäuren, deren Wärmewerte tatsächlich fast zuammenfallen:

	Verbrennungswärme
cis-Hexahydroterephtalsäure	928,6
trans-Hexahydroterephtalsäure	929,5

Gerade in diesem Falle muß nämlich wegen der ziemlich ringen Spannung im Cyklohexanmolekül und der weiten Entfernung ,4-Stellung) der Carboxyle der Unterschied zwischen den Verbrenngswärmen der beiden Stereomeren klein sein.

Unter der genannten Voraussetzung rechnen Stohmann und leber mit folgenden Durchschnittswerten:

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 45, 489 (1892).

	Kalorien
Cyklopropandicarbonsäuren	483,6
Cyklobutandicarbonsäuren	642,5
Cyklopentandicarbonsäuren	776,0
Cyklohexandicarbonsäuren	929,0

und berechnen, erstens von Fumarsäure, zweitens von Maleïnsäure ausgehend, auf Grund der Homologie in der Formel die Wärmewerte für die vier Säuren. Sie erhalten folgende Differenzen zwischen den so berechneten und den gefundenen Verbrennungswärmen:

	Differenzen, berechnet	
	1. aus der Fumarsäure Kalorien	2. aus der Maleïnsäure Kalorien
Cyklopropandicarbonsäure	+ 6,9	+ 0,7
Cyklobutandicarbonsäure	+ 9,2	+ 3,0
Cyklopentandicarbonsäure	— 13,9	— 20,1
Cyklohexandicarbonsäure	— 17,5	— 23,7

und äußern sich über diesen Befund folgendermaßen:

„Die Polymethylendicarbonsäuren sind daher thermisch weder mit der Fumarsäure, noch mit der Maleïnsäure homolog. In beiden Fällen erfolgt beim Übergange von den Dimethylendicarbonsäuren zu den Tri- und Tetramethylendicarbonsäuren eine Aufspeicherung von Energie, die von der Fumarsäure ausgehend sehr beträchtlich, von der Maleïnsäure ausgehend verhältnismäßig gering ist. Bei den Pentamethylendicarbonsäuren beginnend, findet ein vollständiger Umschlag statt. Der Energieinhalt der Penta- und Hexamethylendicarbonsäuren ist erheblich geringer als der der entsprechenden Homologen der Fumar- und der Maleïnsäure.

„Sieht man von Nebenumständen ab, so ergibt sich, daß zur Schließung des Tetramethylenringes der größte Energieaufwand erforderlich ist. Die Schließung des Tri- und Dimethylringes muß einen nahezu ebenso großen Energieaufwand erfordern, während bei der Schließung des Penta- und Hexamethylenringes weit weniger Energie aufgewandt wird. Umgekehrt gestalten sich die Verhältnisse bei der Lösung der Ringbindung."

Stohmann und Kleber ermitteln weiter durch Berechnungen den durch die Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff (unter Sprengung des Ringes) erfolgenden mittleren Zuwachs des Wärmewertes (Reihe I), sowie den mittleren Energieverlust (Reihe II), den das Anfangssystem durch Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff erleidet im:

	Reihe I. Kalorien	Reihe II. Kalorien
Dimethylenringe	35,9	33,1
Trimethylenringe	31,9	37,1
Tetramethylenringe	29,1	39,9
Pentamethylenringe	52,9	16,1
Hexamethylenringe	54,7	14,3

Der Einfluß einer bzw. mehrerer Äthylenbindungen auf den Wärmewert läßt sich zunächst aus folgenden Zahlen Zubows[1]) ersehen:

	Kalorien	Diff.
Methylcyklohexan	1100,8	53,2
Methyl-1-cyklohexen-1	1047,6	
Methyl-1-cyklohexen-2	1053,2	47,6
Dimethyl-1,3-cyklohexanon-2	1139,5	27,7
Dimethyl-1,3-cyklohexen-6-on-5	1111,8	
Cykloheptan	1096,3	37,6
Cykloheptен	1058,7	

Auch hier macht sich der konstitutive Einfluß stark geltend. Zum Vergleich sei erwähnt, daß Zubow den Wärmeverlust bei dem Übergang von Hexan in Hexylen zu 37,2 fand. Horstmann[2]) berechnet aus den Beobachtungen Thomsens diesen auf einer Äthylenbindung beruhenden Verlust zu 36,0; auch Stohmann[3]) gelangt zu einem damit identischen Wert.

Die wichtigen Untersuchungen Stohmanns, Klebers und Langbeins[4]) gewähren einen Einblick in den Energiezuwachs bei dem Übergang von Benzol in Cyklohexan bzw. Hexan. In diesen Arbeiten wird die Verbrennungswärme der Phtalsäure, Terephtalsäure, des Benzols, sowie die der Hydrierungsprodukte dieser Körper bestimmt. Vorderhand verweisen wir in bezug auf die Detailzahlen auf die zitierte Quelle und führen nur die von den Verfassern mitgeteilten mittleren Zahlen für den Energiezuwachs der einzelnen Hydrierungsstufen an. Für die Phtalsäuren bzw. Hydrophtalsäuren ergaben sich:

Erste Stufe: Übergang von den Phtalsäuren zu den Dihydrophtalsäuren . . . . . 68,7 Kal.

Zweite Stufe: Übergang von den Dihydrophtalsäuren zu den Tetrahydrophtalsäuren. . . . . 45,3 „

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33, 708 (1901); Chem. Centralbl. 1902, I, 161. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 2217 (1888). — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] 45, 494 (1892). — [4]) Ibid. [2] 43, 1, 538 (1891); 48, 447 (1893).

Dritte Stufe: Übergang von den Tetrahydrophtalsäuren zu den Hexahydrophtalsäuren . . . 45,3 K
Vierte Stufe: Übergang von den Hexahydrophtalsäuren zu der Korksäure . . . . . 54,8 „

Für den Übergang von Benzol zu den Hydrobenzolen bzw. Hex traten folgende Differenzen auf:

	Verbrennungswärme	Diff.
Benzol	779,8	68,2
Dihydrobenzol	848,0	44,0
Tetrahydrobenzol	892,0	41,2
Hexahydrobenzol	933,2	58,2
Hexan	991,2	

Die Differenzen stehen in leidlicher Übereinstimmung mit den f die Hydrophtalsäuren ermittelten Zahlen. Doch ist zu bemerken, d das für die Untersuchung angewandte Hexahydrobenzol wahrscheinli nicht rein war, da es den Siedepunkt 77 bis 77,5° (bei 718 mm) zeig während reines Cyklohexan nach Zelinsky bei 80,8 bis 80,9° sied der Wert 41,2 ist wohl daher etwas zu niedrig; Zubow hat ihn 943,4 bestimmt.

Aus den angeführten Zahlen ergibt sich, daß auf jede im Dihydr benzol und seinen Dicarbonsäuren befindliche Doppelbindung derse Energiezuwachs von 45,3 kommt. Diese Zahl ist größer als die v Horstmann ermittelte: 37,2 (siehe oben); doch ist hervorzuheben, d Stohmann[1]) für einige offenkettige Verbindungen Werte erhalten ha aus Bestimmungen Berthelots berechnet hat, welche mit dem Betr 45,3 gut übereinstimmen.

Die feineren Unterschiede seiner genauen Bestimmungen über d isomeren Di- und Tetrahydroterephtalsäuren hat Stohmann b seinen Berechnungen nicht berücksichtigt. Auf die Bedeutung dies Unterschiede hat Brühl[2]) hingewiesen, indem er die in der folgend Tabelle (S. 313) aufgestellten Zahlen diskutierte.

Brühl lenkte die Aufmerksamkeit darauf, daß die Labilit der Dihydrosäuren, von denen die $\Delta^{2,5}$-Säure die labilste, die $\Delta^{1,4}$-Säur die stabilste ist, von Einfluß ist. In derselben Stufenleiter wie di Labilität, nimmt, wie aus der Kolumne I hervorgeht, auch die Wärme energie der Dihydrosäuren ab. Man sieht ferner, daß die beiden Ur sachen, welche auf den Grad der Labilität einwirken: Annäherung de

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 43, 16 (1891). — [2]) Ber. d. deutsch. chem Ges. 27, 1077 (1894).

	I.	II.		Diff.
	Mol. Verbrennungswärme Kal.	Mol. Verbrennungswärme Kal.		I.—II. Kal.
säure . .	845,4			74,5
säure . .	842,7	Terephtalsäure	770,9	71,8
säure . .	836,1			65.2
				Diff. II.-I.
säure . .	845,4			37,4
säure . .	842,7	Δ'-Tetrahydrosäure . .	882,8	40,1
säure . .	836,1			46,7
				Diff. II.-I.
säure . .	882,8	Hexahydrosäure . . .	929,0	46,2

ungen an die negativen Carboxylgruppen einerseits, symestaltung der Moleküle andererseits, in demselben Sinne rgieinhalt von Einfluß sind.

hen der Wärmemenge der labilsten und derjenigen der ihydrosäure", fährt Brühl fort, „finden wir einen Unterdurch die Differenz 9,3 Kal. ausgedrückt wird. Bei dem von $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure in die Δ'-Tetrahydrosäure beträgt aufnahme nur 37,4 Kal., nicht mehr als bei der Hydrierung glieder der Olefinreihe und fast genau ebensoviel wie bei ung der Fumarsäure zu Bernsteinsäure. Diese Wärmeaufnahme er Umwandlung von der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure in die Tetrahydro-0,1 Kal., und sie wächst noch weiter bis zu 46.7 Kal., wenn der Dihydrosäuren, $\Delta^{1,4}$, hydriert wird. Die bei der Hydrieabiler $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure zu stabiler Δ'-Tetrahydrosäure erfnahme von Wärmeenergie, 46,7 Kal., ist fast genau ebenso · Energiezuwachs bei der weiteren Hydrierung der Δ'-Tetrazu Hexahydrosäure, 46,2 Kal." Wie die Festigkeit der einungen in den Tri- und Tetramethylenverbindungen eine ganz vgl. S. 310) als in den Penta- und Hexamethylenreihen, so ühl dasselbe in bezug auf die Festigkeit der äthylenischen auch letztere wechseln von Reihe zu Reihe, ja von Glied

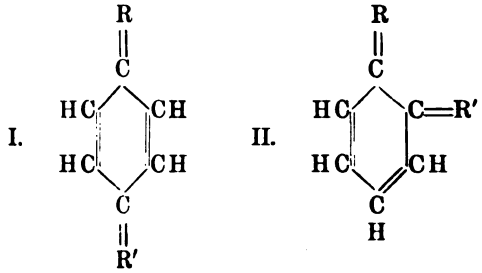
9. Farbe.

genschaft, gefärbt zu sein bzw. Farbstoffe zu bilden, gelb die größte Aufmerksamkeit in der alicyklischen Reihe, ichlich die weitaus größte Anzahl organischer e, nämlich die mit chinoïder Struktur, alicyklische id. Obwohl diese Farbstoffe aus genetischen Gründen der

Benzolreihe zugerechnet werden, so gehören sie faktisch zu den da sie Derivate der beiden Dihydrobenzole oder Hexadiëne d Außerdem möchten wir hervorheben, daß die in der Literatur. den Lehrbüchern häufig vertretene Ansicht, daß die organ Farbstoffe aromatisch (im Sinne des Benzols, Indols, Chinol gebaut seien, bis auf wenige Ausnahmen irrtümlich i

Je nachdem die Farbstoffe para- oder ortho-chinoïd geb leiten sie sich von dem Cyklohexadiën-2,5 ($\Delta^{2,5}$-Dihydr oder Cyklohexadiën-3,5 ($\Delta^{3,5}$-Dihydrobenzol) ab. Sie sin entweder nach dem Schema I. oder II. zusammengesetzt:

para-chinoïde Farbstoffe ortho-chinoïde Farbstoffe



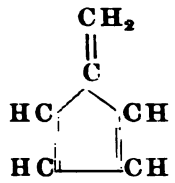
worin R und R′ zweiwertige Reste verschiedenartigster Zus setzung sein können.

Es bleibt natürlich die Darstellung der Theorie der Dihydr farbstoffe im allgemeinen den Spezialwerken überlassen. Hier nur einige Gesichtspunkte über die Bedingungen, worauf die chro Natur der alicyklischen Verbindungen einschließlich der chinoïde stoffe beruht, Platz finden.

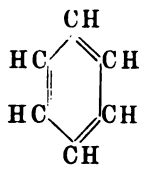
Nach H. Kauffmann[1]) ist als übereinstimmendes Ergeb neueren Arbeiten über die organischen Farbstoffe hervorzuhebe Doppelbindungen beinahe jeder Art die wesentlichen Urheber de sind. Bei der Betrachtung über den Zusammenhang zwische stitution und Farbe erkennt man, daß mehrere Doppelbindung umgänglich nötig sind, um ein farbiges Molekül zu erzeugen. ihrer Anwesenheit spielt jedoch sicherlich noch ihre Gruppierung halb des Moleküles eine bestimmende Rolle. Am klarsten tritt e einfachen Stoffen hervor. Fulven (Methylencyklohexadiën) und sind einander isomer, beide sind cyklisch aufgebaut und beide s gesättigt. Bei der Annahme der Kekuléschen Formel für enthalten beide sogar die gleiche Anzahl von Doppelbindungen:

[1]) Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konsti bei organischen Verbindungen in der „Sammlung chemisch chemisch-technischer Vorträge", Bd. 9, Heft 8, S. 277 ff. (1904).

Fulven



Benzol



lem ist **Fulven** gelb und Benzol farblos. Zieht man aber die
e Lage der drei Äthylenbindungen in Betracht, so offenbart
rakteristischer Unterschied, daß die Gruppierung beim Fulven
t als beim Benzol, indem bei ersterem als Ausgangspunkte
ppelbindungen nur drei, bei letzterem aber vier Kohlenstoff-
g sind. Außerdem hebt Kauffmann hervor, daß die ge-
hlenwasserstoffe (vgl. weiter unten, S. 322) diese dichte Ver-
on drei Doppelbindungen nach Art des Fulvens aufweisen,
dieses Ergebnis nicht umgekehrt werden darf, indem z. B.
welches dieselbe Anordnung der Kohlenstoffatome enthält,
. Immerhin darf man die Atomgruppierung des Fulvens als
aophor im Sinne der Anschauung von Witt bezeichnen.
'arbe erzeugende Wirkung der Doppelbindungen, welche zu
m Entfaltung erst dann gelangen, wenn außerdem gewisse
on Witt als Auxochrome bezeichnete Gruppen vorhanden
ıht, außer auf einer dichteren Anhäufung derselben, auf der
Atome, welche an der Doppelbindung teilnehmen. Es erzeugt,
aar Beispiele zu nehmen, schon eine Gruppe C=S bei dem
henon, $(C_6H_5)_2C=S$, eine blaue Farbe. Die Ketogruppe
ıag dies nicht allein, sondern sie muß, wie in den α-Diketonen,
anderen gleichen Gruppe direkt verbunden sein oder auch
s eine benachbarte Kohlenstoffbindung enthalten. Wallach[1])
ewiesen, daß Körper, welche die Gruppierung

$$>C=CH—CO—$$

, also Stoffe wie etwa Mesityloxyd oder Pulegon, violette
absorbieren und gelbstichig erscheinen. Ist die Carbonylgruppe
benachbarten Äthylenbindungen kombiniert zu der Atom-
g

$$>C=CH.CO.CH=C<,$$

ie Farbe deutlich hervor, wie im Acetophoron, welches gelb
st.

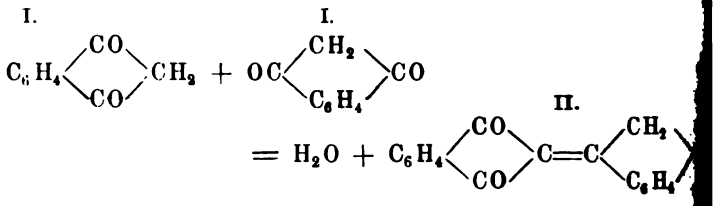
erdem möchten wir hervorheben, daß die ringförmige
ıung der Atome bei derartigen Gruppierungen einen mehr

---

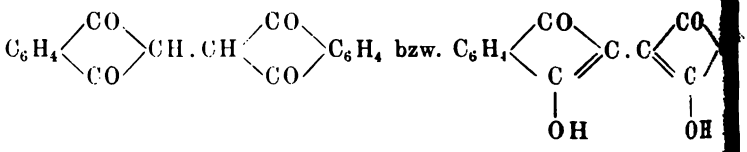
achrichten der königl. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen 1896,
. 1 bis 5.

oder weniger deutlichen Einfluß auf das Hervortreten bzw. die Vertiefung der Farbe ausübt (vgl. S. 325). Damit gelangen wir zu unserem eigentlichen Thema zurück.

Mit der Konstitutionsbestimmung des Cochenillefarbstoffes beschäftigt, war Liebermann[1]) 1897 zu der Ansicht gekommen, daß die Karminsäure ein Derivat des Ketoindens (Indons) sei. Er hob hervor, daß sich jene in mancher Hinsicht wie dieses verhält, unter anderm auch darin, daß sie unter Wasseraustritt in wasserunlöslichen Farbstoffen offenbar mit hohem Molekül, leicht übergeht[2]). Dieser Umstand gewann deshalb ein größeres Interesse, weil Kondensationen ähnlicher Art für die Ketoindengruppe charakteristisch sind. J. Wislicenus, Kötzle[3]) hatten nämlich gefunden, daß zwei Moleküle Diketohydrinden (I.) mit größter Leichtigkeit in ein Kondensationsprodukt, das Dihydrobisdiketohydrinden (von der wahrscheinlichen Konstitution) nach folgender Formel:



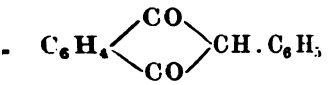
übergehen, welches die merkwürdige Eigenschaft besitzt, sich (wahrscheinlich in der tautomeren Form) mit roter Farbe in verdünnten Alkalien zu lösen und aus schwach saurem Bade Wolle rot zu färben. Ferner hatte Kaufmann[4]) durch geeignete Oxydation der alkalischen Lösung des Diketohydrindens gefärbte Kondensationsprodukte erhalten, die durch Zusammentritt zweier Moleküle derselben entstehen. Fast gleichzeitig stellte Gabriel[5]) in Gemeinschaft mit Nathanson und Leupold das Bisdiketohydrinden dar:

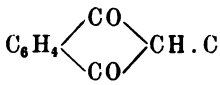


welches in violettschwarzen Nadeln kristallisiert. Überhaupt scheint sich die Diketohydrindengruppe recht farbbildend, da auch das Bisdiketohydrinden (I.) rote, das Methyldiketohydrinden (II.) und das Dimethyldiketohydrinden (siehe oben) granatrote bzw. violette Alkalisalze

---

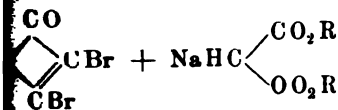
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 688, 1731 (1897); **31**, 2079 (1898).
[2]) Liebermann und van Dorp, Ann. Chem. Pharm. **163**, 105 (1872).
[3]) Ibid. **246**, 347 (1888); **252**, 72 (1889). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 382 (1897). — [5]) Ibid. **26**, 2576 (1893); **31**, 1159 (1898).

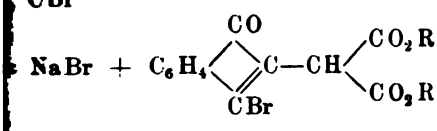


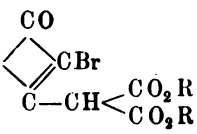
II. 

färbt in heißer wässeriger Lösung Wolle orangefarben.

Auf Grund einer älteren Beobachtung von Roser und Haseloff[1]), daß bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Dichlorchinone tiefe Farbreaktionen auftreten, studierte Liebermann die Bedingungen dieser Reaktion. Er fand zunächst[2]), daß Dichlor- und Dibromchinon mit Natriummalonsäureester nach der Formel

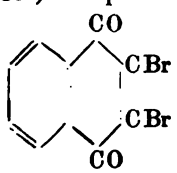




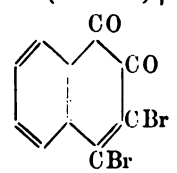
bzw. 

reagieren. Ähnlich verhalten sich Natracetessigester und Natriumdibromacetessigester. Die Reaktionsprodukte sind, falls isolierbar, gelb gefärbt und lösen sich in Alkalien mit schön purpurroter Farbe. Auch im Benzolkern substituierte Diketohydrindenderivate zeigten ein analoges Verhalten[3]). Besonders waren die durch Zusammenfügen zweier Moleküle der Diketohydrindenderivate zu Verbindungen vom Typus des Anhydrobisdiketohydrindens (s. oben) erhaltenen Produkte prachtfarbig und gaben dunkel gefärbte alkalische Lösungen; waren noch freie Hydroxyle vorhanden, so zeigten die Verbindungen auch die Natur von Beizenfarbstoffen.

Nach Liebermann beruht die Reaktionsmöglichkeit zwischen den Verbindungen vom Malonsäureestertypus und den Dihalogenindonen auf dem Vorhandensein der Gruppe —CO—CBr=CBr— in einem geschlossenen Ringe. Er stellte Parallelversuche mit dem Tetra- (Dichlor-)-α-naphtochinon und Dibrom (Dichlor-)-β-naphtochinon,



und



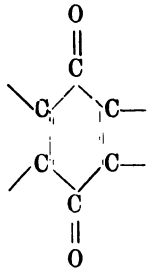
welche ähnlich konstituiert sind, und fand seine Voraussetzung bestätigt[4]). Außer den Verbindungen mit leicht beweglichen Wasser-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **247**, 138, 157 (1888). — [2]) Ber d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2079 (1898). — [3]) Ephraim, ibid. **31**, 2084 (1898); Landau, ibid. **31**, 2090 (1898). — [4]) Ibid. **31**, 2904 (1898); **32**, 260, 916 (1899); **33**, 1000; Michel, ibid. **33**, 2402; Hirsch, ibid. **33**, 2412; Lanser und Liebermann, ibid. **33**, 2418; Landau, ibid. **33**, 2446 (1900); Liebermann und Lanser, ibid. **34**, 1543 (1901).

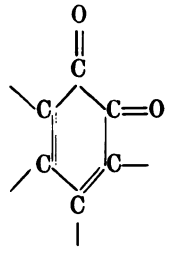
stoffatomen — wie Malonsäureester, Malonitril, Acetyl- und Be essigester, Cyanessigester, Acetondicarbonsäureester, Glutakonsäure Benzylcyanid, Benzoylaceton, Acetylaceton, Desoxybenzoën —, sogar Aceton und Acetophenon bei Gegenwart von Alkalien rot rotviolette Färbungen. Dagegen sind die freien Körper, wo sie stellbar sind, gelb bis gelbrot; sie können, wenn durch weitere densationen noch andere Ringe entstehen, auch tiefer gefärbt sein

Betrachten wir die Struktur dieser von Liebermann und s Schülern dargestellten gefärbten Verbindungen, so lassen sie sich folgende Typen zurückführen:

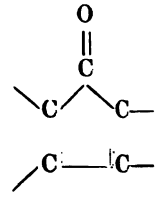
I. Typus des α-Naphtochinons



II. Typus des β-Naphtochinons

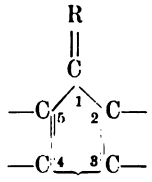


III. Typus des Indons

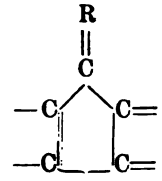


Die drei Typen können auf die allgemeine Form[1])

1.



bzw. 2.



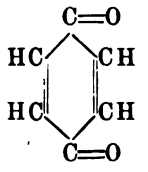
gebracht werden, welche den Prototypus sämtlicher Farbst chinoïder Konstitution darstellt. Die Klammer unten soll geben, daß die Kohlenstoffatome 3 und 4 an einer Ringbildung nehmen. In den gefärbten Derivaten des Indons sind diese At miteinander direkt verbunden, in denen des α-Naphtochinonty vermittelst eines Carbonyls, und in denen des β-Naphtochinonty vermittelst der Carbingruppe =CH—.

Das Chromophor von Formel 1. kommt übrigens auch in den z reichen Flavonfarbstoffen, sowie mit einem weiteren Benzolk kombiniert in den Xanthonfarbstoffen, ferner in den Oxazi Thiazin- und Phenazinfarbstoffen usw. vor. Es kann daher Ringschluß auch durch ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffa zustande kommen.

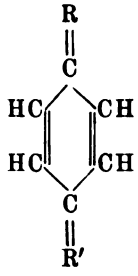
Typus I., welcher oben für die gefärbten Naphtochinonverbindun

[1]) Vgl. auch J. Thiele, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 668 (1900)

wurde, ist wegen seines häufigen Erscheinens der wichtigste. rt das gewöhnliche Chinon,

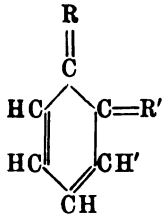


n Chinone der Benzolreihe, das Anthrachinon usw., sowie e parachinoïd gebaute Farbstoffe, welche auf die Form



führt werden können. Die nahen Beziehungen zwischen Indad den parachinoïden Farbstoffen treten auch in anderen chen Eigenschaften hervor. Wie Liebermann[1]) hervorat, riechen Dichlor- und Dibromindon chinonähnlich, sie geben ilide und „stehen in ihrer Farbfähigkeit den Chinonen nicht

der Prototypenformel 2. oben sind schließlich die Derivate ochinons (Naphto-β-chinons) und überhaupt die ortho-Farbstoffe, nach der allgemeinen Form

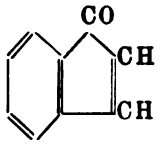


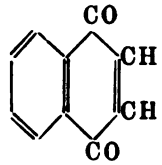
ngesetzt.

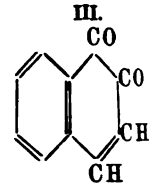
n interessanten Vergleich in bezug auf den chromogenen r der drei Typen des Indons (I.), des α-Naphtochinons (II.) β-Naphtochinons (III.)

---

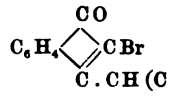
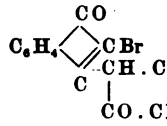
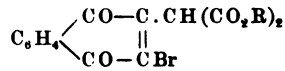
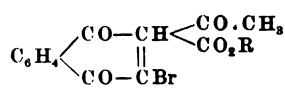
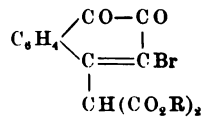
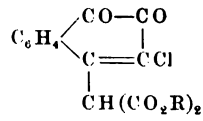
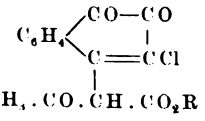
er. d. deutsch. chem. Ges. 31, 2907 (1898).

I. 

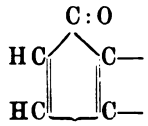
II. 

III. 

gewähren die erwähnten Untersuchungen Liebermanns und Schüler. Die in den Dihalogenverbindungen dieser drei Körper Ersatz eines Halogenatomes eintretenden (und vielleicht nachher sierten) Malonestergruppen bedingen die Alkalilöslichkeit derselb rufen den Farbstoffcharakter hervor. Der Vergleich ergibt folg

	Formel	Farbe der freien Verbindung	der
1. Verbindungen der Indongruppe.			
β-Brom-α-indon-γ-malonester		hellgelb	Pu
β-Brom-α-indon-γ-acetessigester		gelb	
2. Verbindungen der α-Naphtochinongruppe.			
2-Brom-α-naphtochinon-3-malonester		gelb	
2-Brom-α-naphtochinon-3-acetessigester		gelb	
3. Verbindungen der β-Naphtochinongruppe.			
3-Brom-β-naphtochinon-4-malonester		gelbbraun	
3-Chlor-β-naphtochinon-4-malonester		rotgelb	
3-Chlor-β-naphtochinon-4-acetessigester		rot	

Die α-Naphtochinonverbindungen, welche die chromogene Gruppe

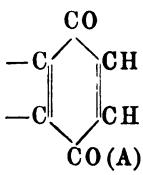


sozusagen zweimal enthalten, nehmen also im Vergleich mit den Indonverbindungen, worin jene nur einmal vorhanden ist, in tinktorieller Hinsicht eine bevorzugte Stellung ein. Erfahrungsgemäß sind ja die para-chinoïd gebauten Körper Farbstoffe ersten Ranges. Was die β-Naphtochinonverbindungen betrifft, so ergibt der Vergleich mit diesen keinen deutlichen Unterschied. Hieraus würde hervorgehen, daß eine alicyklisch gebundene Carbonylgruppe oder eine damit vergleichbare Atomgruppierung $>C{=}R$ auf die Farbstoffbildung fast denselben Einfluß ausüben würde, wenn sie an der als Ringelement vorhandenen chromophoren Gruppe

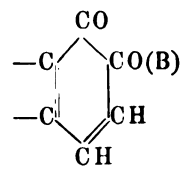
$$-CO-CH{=}CH-$$

die Stelle A (Formel I.) oder die Stelle B (Formel II.) einnimmt:

I.

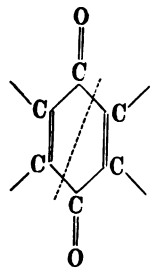


II.

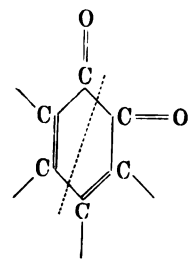


Doch zeigt ein Vergleich zwischen dem hellroten o-Chinon bzw. roten β-Naphtochinon selbst und dem gelben p-Chinon bzw. α-Naphtochinon, daß es nicht gleichgültig ist, ob die in ihnen zweimal vorkommende Gruppe $-CO-CH{=}CH-$ parachinoïd wie in I. oder orthochinoïd wie in II. gebunden ist; die Anordnung der Doppelbindungen ist in II. dichter, und die Farbe tiefer wie in I.:

I.

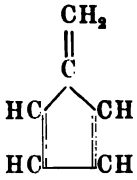


II.

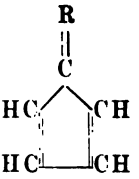


Die bisher betrachteten Verbindungen enthalten den Cyklopentadiën- bzw. Dihydrobenzolring mit einem Benzolkern kombiniert. Von

Interesse ist es daher, daß Stieglitz[1]) durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Tetrachlorchinon den in gelben Nadeln kristallisierenden Dichlorchinondimalonsäureester, $C_6Cl_2O_2[CH(CO_2R)_2]_2$, erhalten hat, welcher ein Natriumsalz von der dunkeln Farbe des Kaliumpermanganats bildet. Daraus läßt sich noch nicht auf den tinktoriellen Einfluß des mit dem Cyklopentadiën- bzw. Cyklohexadiën- (Dihydrobenzol-) -ring kombinierten Benzolringes schließen, da in diesem Falle zwei Malonesterreste eingeführt worden sind; Liebermann[2]) hat allerdings auch in das α-Naphtochinonmolekül zwei (mit den Malonesterresten gleichwertige) Cyanessigesterradikale einführen können, und die alkalischen Lösungen der erhaltenen Produkte waren, wie die mit einem Reste, blau gefärbt. Wohl aber läßt sich hierauf aus den interessanten Ergebnissen einiger Untersuchungen von J. Thiele[3]) schließen. Letzterer fand, daß das Cyklopentadiën leicht mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt zu Körpern kondensiert wird, welche leuchtend gelb bis rot gefärbt sind, obwohl sie nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Sie leiten sich von dem oben (S. 318) genannten, unter Anwendung von Formaldehyd entstehenden, gelben Fulven



ab. Wie ersichtlich, enthalten auch die Fulvene das Dihydrobenzol- bzw. Cyklopentadiënchromophor:

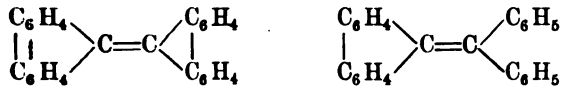


worauf ihre Färbung beruht. Dieselbe Gruppierung enthält ferner, und zwar zweimal, der von de la Harpe und van Dorp[4]) sowie von Gräbe[5]) aus Fluoren dargestellte rote Kohlenwasserstoff Di-biphenylenäthen (I.), sowie das von Kaufmann[6]) bzw. von Klinger und Lonnes[7]) erhaltene Biphenyldiphenylenäthen (II.):

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, Ref. 115 (1891); vgl. Grindley und Jackson, ibid. 26, 397 (1893). — [2]) Ibid. 32, 916 (1899). — [3]) Ibid. 33, 666, 851, 3395 (1900); 36, 842 (1903); Ann. Chem. Pharm. 319, 226 (1902). — [4]) Ber. d. deutsch chem. Ges. 8, 1048 (1875). — [5]) Ibid. 25, 3146 (1892). — [6]) Ibid. 29, 73 (1896). — [7]) Ibid. 29, 739, 2157 (1896).

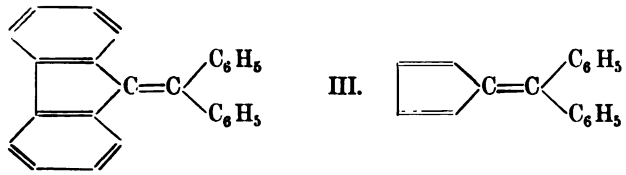
I. II.



letzteres in festem Zustande farblos und nur in Lösung gelb gefärbt, von Thiele dargestellte Diphenylfulven (III.):

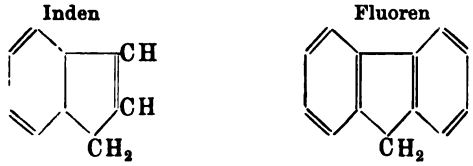
Biphenyldiphenylenäthen Diphenylfulven

II. III.



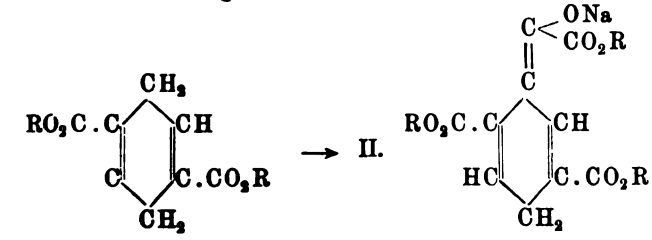
gen intensiv rot gefärbt ist, so schließt Thiele hieraus, daß der nophore Charakter des Fulvenringes durch Anlagerung von Benzol- en merklich verringert wird. Um weiteres Material zu erhalten, rsuchte er die in ähnlicher Art wie die Fulvene entstehenden densationsprodukte des Indens und Fluorens, welche auch die klopentadiëngruppierung enthalten:

Inden Fluoren

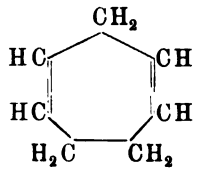


s ersterem erhielt er, seiner Erwartung gemäß, z. B. mit Benzaldehyd e orangerot gefärbte Benzylidenindon, $C_9H_6:CH.C_6H_5$, aus Fluoren stand das in fester Form fast farblose und nur in Lösungen utlich gelb gefärbte Benzylidenfluoren, $C_{13}H_8:CH.C_6H_5$. Von teresse sind noch folgende Beobachtungen Thieles über andere ein- he Ringe, welche die für Cyklopentadiën charakteristische Stellung r Doppelbindungen enthalten.

Durch Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf den sogen parachinoïd konstituierten $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäureester (I.) langte er zu einem Kondensationsprodukt (II.), welches offenbar in- lge der eigentümlichen Stellung der doppelten Bindungen rot gefärbt ar, sich aber leicht umlagerte:



Dagegen ließ sich das Tropiliden oder Cycloheptadiën-1, 4



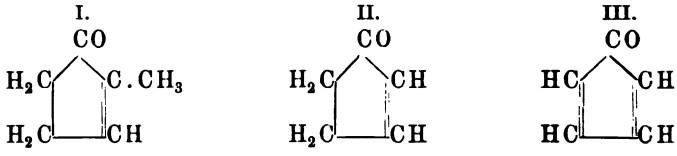
welches ebenfalls die nämliche cyklische Gruppe

$$-CH{=}CH-CH_2-CH{=}CH-$$

enthielt, in analoger Weise nicht kondensieren.

Daß die im vorigen mehrmals erwähnte Gruppe —CO—CH=CH—, welche in den para- und ortho-Chinonen zweimal vorkommt, nicht für sich allein Farbe erzeugt, geht schon daraus hervor, daß das Methyl-1-cyklopenten-1-on-5 (I.) von Looft[1]) ungefärbt ist. Das noch nicht dargestellte Cyklopenten-1-on-5 (II.) wird sich wohl auch als farblos herausstellen. Dagegen ist zu erwarten, daß das Cyklopentadien-1, 3-on-5 (III.), wenn es dargestellt wird, farbig und dem Benzochinon ähnlich sein wird:

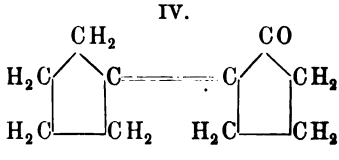
I. II. III.



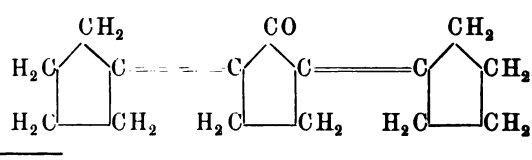
Auch wird letzteres, bzw. seine Halogenderivate, mit Malonsäureestern und dergleichen Verbindungen eingehen, deren alkalische Lösungen stark gefärbt sein werden.

Daß die Gruppe —CO—CH=CH—, auch wenn sie an dem Aufbau von cyklischen Verbindungen teilnimmt, nicht für sich allein als Chromophor auftritt, ergibt sich ferner daraus, daß das Bis-Cyklopentenpentanon (IV.) farblos ist, wogegen das Tricyklodipentenpentanon (V.) eine gelbe Masse bildet (Wallach[2]):

IV.

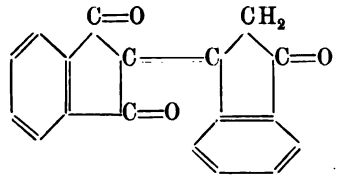


V.

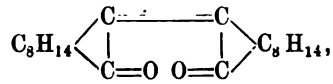


[1]) Ann. Chem. Pharm. 275, 366 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 2964 (1896).

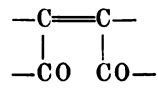
schon erwähnt, besitzt ferner das ebenfalls dimolekular zusetzte Anhydrobisdiketohydrinden chromogene Natur, da es oter Farbe in Alkalien löst. Seiner Struktur nach:



aber ein weit dichteres, mit den Carbonylgruppen konjugiertes n Doppelbindungen, worauf diese Eigenschaft beruht. emerken ist, daß z. B. das Dicamphandion von Oddo,

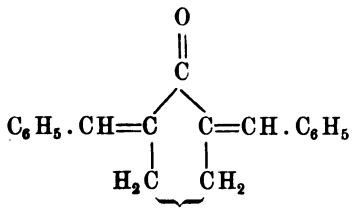


n die chromophore Gruppe



erschiedenen Ringen beteiligt ist, stark gelb gefärbt ist und omogenen Charakter zeigt.

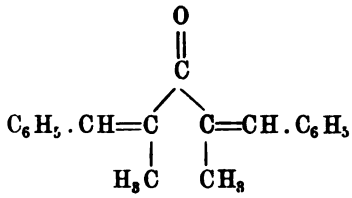
Erfahrung lehrt, daß die beiden Paare benachbarter Doppeln, die nötig sind, um einer alicyklisch gebundenen Carbonyl-, emein einer Gruppe >C:R, chromophore Eigenschaften zu , nicht notwendigerweise zum selben Ringsystem wie hören müssen. Vorländer[1]) hat in Gemeinschaft mit Schülern gefunden, daß die Dibenzylidenverbindungen des tanons, Cyklohexanons und Cykloheptanons zitronengelb sind in konzentrierter Schwefelsäure mit rotoranger Farbe lösen. rbindungen enthalten die Gruppierung:



demgegenüber das Dibenzylidendiäthylketon

---

nn. Chem. Pharm. **320**, 71, 118 (1902); Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1897); Vorländer und Hobohm, ibid. 29, 1836 (1896); Vor- und Wilcke, ibid. 31, 1886 (1898); Mentzel, ibid. 36, 1499 (1903).



fast farblos und die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure kaum gefärbt ist, so kam Vorländer zu dem Schluß, daß durch Ringbindung die chemische und physikalische Aktivität zunimmt, und daß ein großer Teil derjenigen Reaktionsfähigkeit, welche man bei cyklischen, mit Doppelbindungen versehenen Substanzen findet, nicht diesen Doppelbindungen, sondern der ringförmigen Struktur zuzuschreiben ist.

Es sei noch bemerkt, daß auch offenkettige Ketone des Typus

$$R.CH{=}CH.CO.CH{=}CH.R,$$

worin R ein Aryl bedeutet, wie bei dem Dibenzalaceton, mehr oder weniger gefärbt sind.

Wir fügen hinzu, daß die Ursache zu derjenigen Aktivität, die sich als Farbe bzw. Färbevermögen äußert, wahrscheinlich darin zu suchen ist, daß die ringförmige Anordnung des Kernes bzw. gewisse darin vorkommende Gruppierungen die intramolekularen Schwingungen der Atome in Bahnen zwingen, welche die Ätherschwingungen gewisser Strahlen des ungefärbten Lichtes unter Umwandlung in Wärme stören oder aufheben, dagegen die von anderen begünstigen.

Von den im Vorigen dargelegten Gesichtspunkten ausgehend, darf man wohl zu dem Schluß berechtigt sein, daß es künftig und nach Ausarbeitung geeigneter Verfahren gelingen wird, technisch verwertbare Farbstoffe aus alicyklischem Material darzustellen, bei dem man dies früher kaum erwarten konnte, und vor allem aus den massenhaft zugänglichen Naphtenen des Erdöls[1]).

[1]) Aschan, Sitzungsberichte des Kongresses für angewandte Chemie in Berlin 1903, II, S. 684.

Vierter Abschnitt.

Zur Stereochemie der alicyklischen Verbindungen.

Im ersten Abschnitt wurde öfters darauf hingewiesen, daß die Stoffe der alicyklischen Reihe denen der aliphatischen strukturell ähnlich gebaut sind; beide Körperklassen zeigen nämlich ein übereinstimmendes chemisches Verhalten. Die Erfahrung hat gezeigt, daß sich die Ähnlichkeit im Großen und Ganzen auch auf diejenigen Erscheinungen erstreckt, welche auf der räumlichen Lagerung der Atome innerhalb des Moleküles beruhen (vgl. S. 256 ff.). Etwa auftretende Abweichungen lassen sich darauf zurückführen, daß die Kohlenstoffkette durch die Ringbindung in einer bestimmten Lage fixiert ist. Aus diesem Grunde tritt einerseits Symmetrie in den Molekülen häufiger auf; andererseits beruhen darauf gewisse, in der aliphatischen Reihe nicht beobachtete Eigentümlichkeiten, welche später erörtert werden.

1. Die Konfiguration der Kohlenstoffringe.

Jeder Spekulation über das sterische Verhalten alicyklischer Verbindungen muß eine Klarlegung der Lagerungsverhältnisse der Ringatome vorangehen.

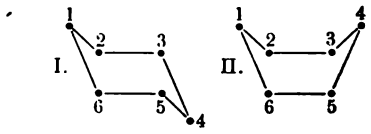
Aus der Spannungstheorie von Baeyer (S. 26) folgt ohne weiteres, daß bei denjenigen Ringsystemen, in denen die Eckenwinkel größer sind als der normale Winkel 109° 28′ zwischen zwei Valenzrichtungen des Kohlenstoffs, die Atome des Ringes in einer Ebene liegen müssen. Diese Anschauung hat v. Baeyer als selbstverständlich auch bei den Hexamethylenderivaten angenommen[1]), als er die Konfiguration der hexahydrierten Benzolcarbonsäuren veranschaulichte. In einer späteren Abhandlung[2]) spricht er dies in bestimmter Form aus. Er sagt, „daß die Atome im Hexamethylenring so geordnet sind, wie die Kekuléschen Modelle es verlangen, d. h., daß diejenige räumliche Lagerung der Atome vorhanden ist, welche einem Minimum der Ablenkung der Valenz-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 245, 128 (1888). — [2]) Ibid. 258, 156 (1890).

richtungen entspricht. Dementsprechend müssen die 6 Kohlenstoffatome in einer Ebene und je 6 Wasserstoffatome in zwei gleich entfernten parallelen Ebenen liegen. Ferner muß ein jedes von den 12 Wasserstoffatomen dieselbe Stellung den übrigen 17 Atomen gegenüber einnehmen. Die experimentelle Prüfung der Richtigkeit dieser Anschauung ist verhältnismäßig leicht, es genügte z. B. der Nachweis, daß es nur eine Hexahydrobenzoësäure gibt".

Diesen Beweis hat Aschan[1]) später gebracht. Weder bei der Reduktion des Hydrobromides der Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure bei niedriger Temperatur, noch von Tetrahydrobenzoësäure mit Jodwasserstoff bei 200° gelang es, mehr als eine Hexahydrobenzoësäure zu erhalten, ebensowenig lagert sich dieselbe beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 240° in eine isomere Säure um, was sonst bei Säuren, die in zwei geometrisch isomeren Formen auftreten, zu beobachten ist.

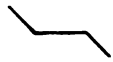
Betrachtet man das durch die gewöhnlichen Modelle dargestellte Hexamethylenmolekül, so findet man entgegen der Annahme v. Baeyers, daß der Betrag der Ablenkungen bei der Anordnung des Kernes in einer Ebene einem Minimum nicht entspricht. Sachse[2]) hat die Spannungsverhältnisse der Polymethylenkerne in dieser Hinsicht einer mathematischen Behandlung unterzogen und dabei bestätigt, daß für Tri-, Tetra- und Pentamethylen v. Baeyers Annahme der Lagerung in einer Ebene zutrifft. Für Hexamethylen entspricht aber der kleinste Betrag der Ablenkungen der Anordnung der Ringatome in einer Ebene nicht. Ordnet man die Ringatome in der Weise an, daß die an der Ringbindung beteiligten Valenzrichtungen eines Kohlenstoffatoms mit der des folgenden Kohlenstoffatoms eine gerade Linie bilden, wobei natürlich keine Ablenkung der Richtungen erfolgt, so kommt man nach Sachse zu zwei Normalkonfigurationen des Hexamethylens, welche durch folgende Formelbilder dargestellt werden können:



Die Normalkonfiguration I. wird von Sachse als die symmetrische, II. als die unsymmetrische bezeichnet. Das Hexamethylen könnte danach in zwei geometrisch isomeren Formen auftreten. Jedoch stellt Sachse als möglich hin, „daß die richtende Kraft der Wasserstoffatome nur die symmetrische Konfiguration zuläßt". Schon eine Konfiguration reicht aber nach ihm allein aus, die konstatierten geometrischen Isomerien bei den Hexamethylenderivaten zu erklären. Bei der Drehung

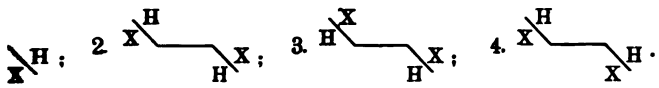
[1]) Ann. Chem. Pharm. 271, 262 (1892). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 1363 (1890); Zeitschr. phys. Chem. 10, 228 (1890).

ll der Hexahydroterephtalsäure, so läßt sich ähnliches zeigen. sich die Ebene des nach Formel I. veranschaulichten Hexa- enkrecht gegen das Papier stehend, so projiziert sie sich ine gebrochene Linie:

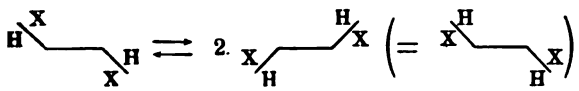


den Kohlenstoffatomen 1, 4 vorhandenen Wasserstoffatome tuenten H und X treten dann in folgender Weise oberhalb alb dieser Schnittlinie auf:

Form zweite trans-Form cis-Form cis-Form



esen Gebilden können 3) und 4) durch Drehung um 180° e des Papiers zur Deckung gebracht werden, 1) und 2) da- . Folglich stellen letztere zwei verschiedene Formen dar, 4) repräsentieren die dritte Form. Nach Sachse wäre 1) le, 2) die malenoïde Hexahydroterephtalsäure, weil sie durch nannte Version leicht auseinander entstehen können:

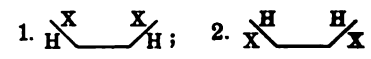


itte Form kommt nach ihm gar nicht in Betracht, weil sie den beiden ersten entstehen, noch sich in dieselben ver- an. Soweit aus Sachses in diesem Punkte unklarer Dar-

carbonsäuren „eine Umwandlung derselben in isomere Modifi… unter ähnlichen Bedingungen nicht zu erwarten wäre". Die … Erfahrung hat diese Vermutung nicht bestätigt, und damit i… Spekulationen der Boden entzogen. Da nach denselben drei H… terephtalsäuren möglich, aber nur zwei beobachtet worden sind, … das Hexamethylenmolekül nicht der symmetrischen Konfig… Sachses entsprechen.

Unter Benutzung der unsymmetrischen Konfiguration II. … Anzahl der möglichen Formen noch größer. Bei zweimaliger S… tion an den Kohlenstoffatomen 1, 4 treten drei Formen auf, w… folgender Weise dargestellt werden können:

cis-Form cis-Form trans-Form



Findet die Substitution an den Kohlenstoffatomen 2, 5 o… statt, welche paarweise räumlich gleichgestellt, aber mit den St… 1, 4 nicht gleichartig sind, so treten mehrere weitere Formen … teilweise sogar optisch aktiv sein können, da sie Spiegelbilder … ander sind.

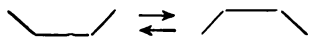
Nach dieser Konfiguration Sachses gelangt man also z… Hexahydroterephtalsäure zu einer den experimentellen Tatsachen … sprechenden, allzugroßen Anzahl von Formen. Dasselbe läßt sich … für andere Derivate des Hexamethylens zeigen.

Die Annahme von Sachse ist übrigens in einem wichtigen … seitens A. Werners und H. E. Conrads[1]) einer experimentell… fung unterzogen worden, welche im negativen Sinne ausgefal… Die genannten Forscher heben hervor, daß unter Anwendung d… metrischen Normalkonfiguration von Sachse sowohl die trans-… cis-Hexahydrophtalsäure in je zwei optisch aktiven Spiegelbildis… auftreten müssen. Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, … Säure in aktive Komponenten zu spalten, was aber mit der Tra… welche unter Annahme einer planen Anordnung des Hexam… ringes nach v. Baeyer racemisch auftreten muß, leicht durch… war. Nach Werner und Conrad spricht das erhaltene Resultat, … Berücksichtigung der positiven Ergebnisse bei der Transsäure, … auch nicht völlig entscheidend, doch für die Annahme, daß … räumliche Lagerungen der Hexamethylenkohlenstoffatome nicht … wahrscheinlich sind.

Trotzdem muß zugegeben werden, daß die Anschauung S… auf einem wichtigen Prinzip fußt. Aus der in so vielen Fällen … heiteten Annahme, daß mehrwertige Atome eine Anziehung …

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 3046 (1899).

von bestimmten, nicht ohne weiteres verrückbaren Affinitäts- ausgehen und in der Richtung der Verbindungslinien dieser mit den Schwerpunkten der Atome wirken, folgt notwendiger- daß diejenige Kombination eines ringförmigen Kohlenstoffsystems abilste ist, in welcher diese Richtungslinien senkrecht aufeinander . Daß trotzdem diese Anschauung für die Konfiguration des methylens nicht zutrifft, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, die Formelbilder Sachses nur verschiedene Phasen der lexamethylen vorhandenen intramolekularen Bewegung tellen. Man kann sich an einem Modelle von der von letzterem eher schon hervorgehobenen Tatsache leicht überzeugen, daß der gang von einer Modifikation zur anderen erstaunlich leicht ge- ht. Die Kohlenstoffatome gleiten sozusagen leicht von der einen in die andere über, in gewissen Fällen sogar, wie zum Beispiel der Überführung der einen unsymmetrischen Form in die andere:



der Widerstand nicht viel größer, als wenn man an einem elle eines offenkettigen Körpers zwei einfach gebundene Kohlenstoff- me durch Drehung in verschiedene Stellungen versetzt. Die in erem Falle erhaltenen Formen treten bekanntlich als Isomere nicht ex analogia läßt sich behaupten, daß auch die für das Hexamethylen- ben ableitbaren Formen im Sinne Sachses keine wahre Isomerie gen. Wenn sie nur Phasen einer Bewegung innerhalb des Moleküles tellen, die einer mittleren Gleichgewichtslage entsprechen, so stellt e diejenige Konfiguration dar, welche nach der Annahme v. Baeyers thliche Ringatome in einer Ebene enthält.

Bei dem Heptamethylensystem sind die Verhältnisse den oben ge- lderten ähnlich. Es existieren auch hier zwei Normalkonfigurationen; e lassen sich zur Veranschaulichung nicht gut im Plane darstellen. re Überführung ineinander erfolgt viel schwieriger als beim Hexa- thylen. Die Frage, ob auch bei dem Siebenring die aus einer intra- lekularen Bewegung resultierende plane Anordnung der Atome als normale anzunehmen ist, hat vorläufig kein Interesse. Bis das periment zu weiteren Spekulationen Anlaß gibt, empfiehlt sich, an r Annahme festzuhalten, daß auch dem Heptamethylenring eine plane nfiguration eigen ist.

Historisches Interesse beansprucht eine von Herrmann[1]) her- rührende Ansicht über die Konfiguration des Hexamethylens. Nach ser wären die 12 Wasserstoffatome in drei parallele Ebenen verteilt, nämlich sechs in einer mittleren, und je drei in zwei äußeren, welche leich weit von der mittleren Ebene liegen.

Wir gehen hier auf die Anschauung Herrmanns, die mit der

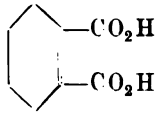
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 1952 (1888).

heutigen Valenzlehre in Widerspruch steht, nicht weiter ein. S
sich auf die übrigen Polymethylensysteme nicht übertragen, da
jedes Ringsystem eine verschiedene Orientierungsfigur vorausset
einheitliche sterische Behandlung dieser Systeme ist deshalb
durchführbar. Folgende Überlegung zeigt außerdem, daß die
hydroterephtalsäure nach Herrmann in drei Modifikationen st
zwei dargestellten, auftreten müßte. Bezeichnen wir das Carbo
nachdem es in der mittleren oder in den zwei äußeren Ebenen g
ist, mit X', X'' und X''', so haben wir in dem gegebenen Falle d
Formen $C_6H_{10}X'X'$, $C_6H_{10}X'X''$ (gleich $C_6H_{10}X'X'''$) und C_6H_{10}
welche natürlich sterisch verschieden sein müßten.

Eine andere Auffassung über die Konfiguration der alicykl
Ringsysteme, welche auf der Wernerschen Anschauung über das V
problem fußt, ist neulich von Bloch[1]) publiziert worden. Inde
auf diese Arbeit verweisen, mag hier nur hervorgehoben werden
der Autor auch von diesem Gesichtspunkte ausgehend zu dem
Schluß gelangt, welchen wir als Resultat der obigen Auseinanderse
folgendermaßen formulieren möchten:

Die Annahme, daß die Ringatome der Polymethy
systeme in einer Ebene angeordnet sind, ist die ein
welche zur Zeit mit den Tatsachen in Übereinstimmung s

Die Stellung der Ebene der Doppelbindungen gege
Ringebene. Von der Annahme ausgehend, daß die Atome si
gruppieren, daß die Ablenkung ihrer Valenzrichtungen ein Mini
ist, oder mit anderen Worten, daß eine möglichst geringe Span
stattfindet, wäre nach v. Baeyer[2]) anzunehmen, daß die Eben
doppelten Bindung in einer alicyklischen Verbindung senkrecht
die Ringebene steht. Bei der Untersuchung der Δ^1-Tetrahydro
säure konnte er dieser Frage experimentell näher treten. In
Säure



befindet sich die doppelte Bindung zwischen den beiden carboxyltr
den Kohlenstoffatomen. Steht sie senkrecht gegen den Ring, so l
die Carboxyle in der Ringebene und es tritt bei der Säure keine
metrische Isomerie auf. Liegt die Doppelbindung dagegen in der E
des Ringes, oder bildet sie mit derselben einen Winkel, der von
abweicht, so müssen zwei geometrisch isomere Formen bei der Δ^1-T
hydrophtalsäure auftreten. Eine Isomerie konnte nicht beoba

[1]) E. Bloch, Die Stereochemie der carbocyklischen Verbindu
Wien und Leipzig 1903. Bei Carl Fromme. — [2]) Ann. Chem. Pharm.
154 (1890).

die Richtung der carboxyltragenden Valenz an dem doppelt
en Kohlenstoffatom liegt daher in der Ringebene und die Ebene
elbindung senkrecht zu ihr.

2. Die stereomeren Formen.

a) Allgemeines.

uf einer ungleichartigen Lagerung der Atome im Raume, d. h.
verschiedenen Konfiguration beruhende Stereoisomerie läßt
ntlich durch die von van't Hoff und Le Bel angenommene
he Gruppierung der am Kohlenstoff gebundenen Atome bzw.
rklären. Sie zergliedert sich nach der allgemeinen Anschau-
seits in optische, andererseits in geometrische Isomerie.
ruht nach den genannten Forschern auf dem Vorhandensein
scher, vier verschiedene Gruppen bindender Kohlenstoffatome
t sich in dem Auftreten optisch aktiver Modifikationen der-
ruktur. Bei der geometrischen Isomerie in engerem Sinne
r inaktive stereomere Modifikationen auf; sie läßt sich bei
gen beobachten, in deren Molekül die freie Drehbarkeit der
ffatome entweder durch doppelte Bindung, wie in dem Fall
rsäure - Maleïnsäure, oder durch cyklische Bindung, wie bei
hydroterephtalsäuren (S. 34 ff.), aufgehoben worden ist (van't
islicenus, v. Baeyer).

Baeyer war der erste, welcher geometrische Isomerie bei einer
en Verbindung beobachtete. In einer 1868 erschienenen Ab-
[1]) über die beiden damals entdeckten Hexahydromellitsäuren,
litsäure und Isohydromellitsäure, spricht er sich über ihre
in folgender Weise aus:

Umlagerung, durch welche die Isohydromellitsäure gebildet
nnert an die gleichen Vorgänge bei den Derivaten der Äpfel-
nensäure, der Maleïn-, Fumar-, Citracon-, Itacon- und Mesa-

Bei diesen Säuren ist der Vorgang nicht so leicht zu ver-
eil sie ungesättigt sind, und dadurch die Möglichkeit der Ver-
; mannigfaltiger wird. Ebenso einfach ist aber der Übergang
wöhnliche Milchsäure, den die Fleischmilchsäure beim Erhitzen

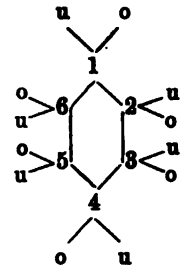
er hat sich van't Hoff[2]) mit der Konfiguration geschlossener
schäftigt und die Isomerie der beiden Hexahydromellitsäuren
er der Fumarsäure und Maleïnsäure analog bezeichnet.
einer im Jahre 1888 publizierten ersten Abhandlung über die

---

r. d. deutsch. chem. Ges. 1, 118 (1868). — [2]) La Chimie dans
875), p. 40, 41.

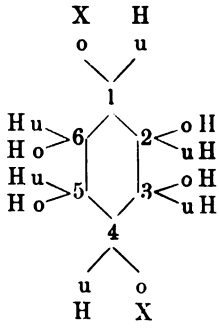
Konstitution des Benzols beschäftigte sich v. Baeyer, gelegentlic Auffindung der beiden isomeren Hexahydroterephtalsäuren, eingeh mit der geometrischen Isomerie bei den alicyklischen Verbindun

v. Baeyer versinnlichte das Hexamethylen durch folg Schema:

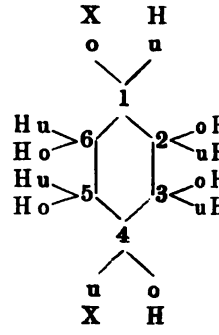


worin die Zahlen die Kohlenstoffatome bedeuten und die kleinen staben angeben sollen, daß von den zwölf Wasserstoffatomen unterhalb (u), die sechs anderen oberhalb (o) der Ebene gelegen Bei dem Hexamethylen selbst ist keine geometrische Isomerie vorha „Ersetzt man jetzt aber je ein Atom Wasserstoff an den beiden K stoffatomen 1 und 4 durch Carboxyl = X, so erhält man für d graphisch dargestellte Formel der Hexahydroterephtalsäure zwei metrisch isomere Formen, je nachdem die beiden X die Stellung und 4 o oder 1 u und 4 o einnehmen. In dem einen Falle befinden also die beiden Carboxyle auf der einen Seite der Ringebene eins oben oder unten, in dem anderen eins oben und eins unten. Die metrische Isomerie läßt sich darauf zurückführen, daß in der H hydroterephtalsäure zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, nämli und 4, enthalten sind." Die Isomerie der beiden Formen versinn er durch die beiden Formelbilder:

Formel I.



Formel II.



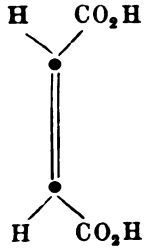
Er erörtert ferner die Asymmetrie der beiden Kohlenstoffatome 1 4, welche zum Vorschein kommt, wenn man sich den Körper de

[1]) Ann. Chem. Pharm. 245, 128 (1888).

im der Kontur des Ringes liegend, die Füße bei 1, den Kopf
l das Gesicht dem Mittelpunkt des Ringes abgewendet denkt.
derselbe nun in dieser Stellung in der Kontur weiter, bis
bei 4 angelangt ist, so erblickt er das X in der Formel I.
l zur rechten, in Formel II. oben und zur linken Hand, das
n in Formel I. zur linken, in Formel II. zur rechten Hand.
er Beobachter dagegen 1 in derselben Stellung, aber den Kopf
erblickt er, bei 4 angelangt, X in Formel I. links, in II. rechts
I. rechts, in II. links, also umgekehrt. Die bei den Kohlenstoff-
und 4 auftretende Asymmetrie nennt er „relative Asymmetrie“.
e bei den geschlossenen Ketten auftretende „Asymmetrie“ ist
aeyer eine andere als in den offenen, und entspricht nach
s und gar derjenigen der Fumarsäure und Maleïn-
iese Säuren enthalten ebenfalls relativ asymmetrische Kohlen-
. Ferner hebt er hervor, daß seine Betrachtungen auf dem
r van't Hoffschen Lehre stehen und nur eine Erweiterung
bilden; die geometrische Isomerie bei den alicyklischen Kohlen-
dungen mit doppelter Bindung wäre nur ein Spezialfall der
welche bei gesättigten ringförmigen Gebilden zum Vorschein

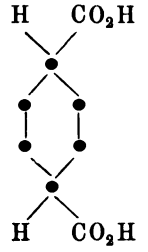
den Fällen zeigen die beobachteten Isomeren, und zwar nicht
ien Säuren, sondern auch ihre Derivate, Ungleichheit sämt-
ikalischer Eigenschaften. Diese Übereinstimmung in der
ion tritt besonders durch folgende Formeln hervor:

Maleïnsäure



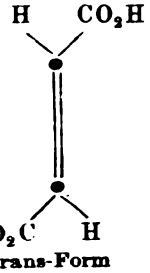
cis-Form

Malenoïde Hexahydroterephtalsäure



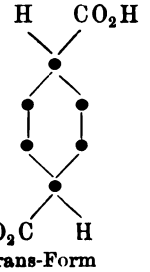
cis-Form

Fumarsäure



trans-Form

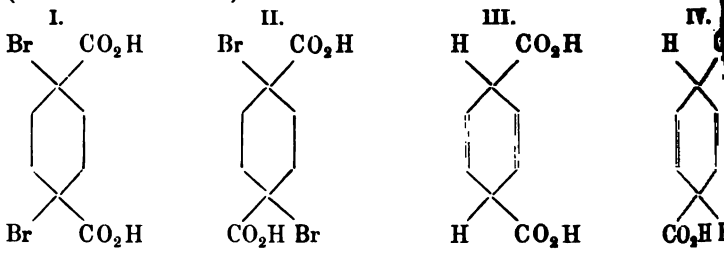
Fumaroïde Hexahydroterephtalsäure



trans-Form

Da die Anhydrisierungsfähigkeit den Körpern der Terephth… reihe fehlte, wodurch ein Anhalt zur Bestimmung der geg… Lage der Carboxyle chemisch nicht nachweisbar war, so griff … den physikalischen Eigenschaften die Löslichkeit heraus, und n… die leichter lösliche Form die malenoïde, für die schwerer lösl… fumaroïde Struktur an. Auch in anderen Fällen, wo es sich … metrische Isomerie handelte und die Anhydridbildung gelang, … sich im allgemeinen wenn auch nicht immer herausgestellt, d… anhydrisierbare Form leichter löslich war als die nicht anhydris… Ferner führte er[1]) noch eine andere, kürzere Bezeichnung ein; er … die malenoïde Modifikation die cis-Form, die fumaroïde dage… trans-Form, um dadurch anzugeben, daß von den Carboxylen … diesseits, das andere jenseits der Ebene des Ringes liegt. Diese B… nung läßt sich auch für Verbindungen mit anderen Substituen… brauchen und hat sich allgemein eingebürgert, wenn auch die … figurationsbestimmung für letztere im allgemeinen unsicher bleibt.

Geometrische Isomerie wurde von Baeyer, außer bei den … hydromellitsäuren und Hexahydroterephtalsäuren, bei mehreren … Körpern nachgewiesen. Solche sind z. B. die 1,4-Dibrombern… terephtalsäure (Formel I. und II.) und die $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephth… (Formel III. und IV.):

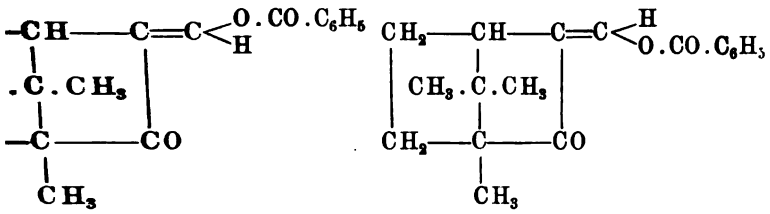


ferner die beiden 1,4-Cyklohexandiole oder Chinite, $C_6H_{10}(OH)_2$, … die 1,4-dialkylierten Succinylobernsteinsäureester, welche v. Ba… dargestellt hat[2]). Wir werden später finden, daß diese Isomerieart … den alicyklischen Körpern häufig auftreten kann, wenn auch … unter Erzeugung optisch aktiver Formen (vgl. unten).

Außer der geometrischen Isomerie, welche oben erläutert wo… ist und auf der ringförmigen Anordnung der Kernatome beruht, … man in der alicyklischen Reihe natürlich auch die bei den aliphatis… Verbindungen häufig auftretende zu erwarten, die auf einer Äthy… bindung beruht. Ein solcher Fall ist von Claisen, Bishop … Sinclair[3]) bei dem Oxymethylencampher beobachtet worden. … Benzoylieren dieses Körpers bei niedriger Temperatur wurde die Bi…

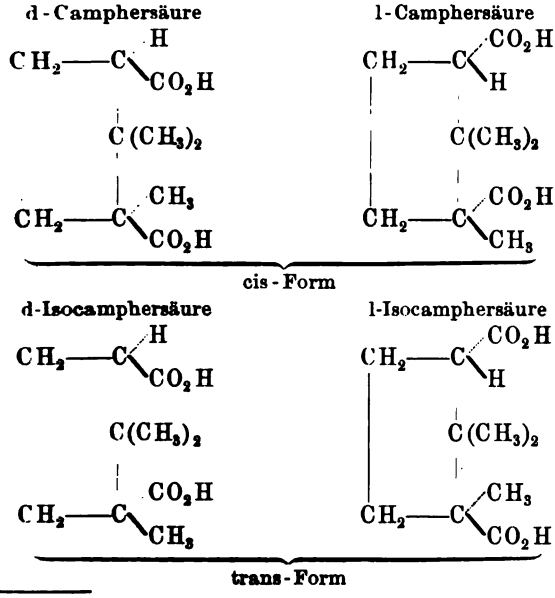
[1]) Ann. Chem. Pharm. 245, 137 (1888). — [2]) Ber. d. deutsch. … Ges. 25, 1037, 1840 (1892); 26, 229, 232 (1893). — [3]) Ann. Chem. P… 281, 331 (1894).

si Benzoylderivaten beobachtet, von denen das eine labil ist und
. B. beim Erhitzen, in das zweite umgelagert wird. Die beiden
lassen sich folgendermaßen veranschaulichen (vgl. S. 296):



ch bei dem freien Oxymethylencampher, der nach denselben Forschern
si Modifikationen, einer kristallisierten und einer amorphen, auf-
diese Isomerieart anzunehmen ist, läßt sich nicht sicher entscheiden.

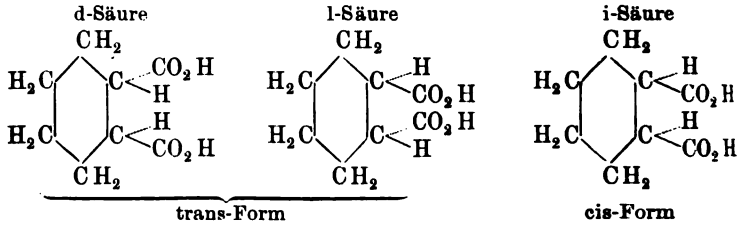
Die Einteilung der stereoisomeren Verbindungen in optisch und
trisch isomere Körper läßt sich nur in der aliphatischen Reihe
durchführen. Bei den alicyklischen Verbindungen fällt dagegen
tische Isomerie mit der geometrischen öfters zusammen. Hierfür
n die am besten untersuchten Beispiele die vier aktiven Campher-
n[1]), welche durch folgende Symbole veranschaulicht werden
n (die punktierten Valenzrichtungen sind hinter, die fettgedruckten
der Ebene des Papiers gedacht):



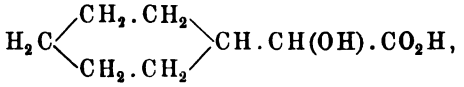
[1]) Aschan, Ann. Chem. Pharm. 216, 209 (1901).

Diese Säuren stellen je zwei Paare von Spiegelbildisomeren dar; d- und l-Camphersäure sind aber zugleich mit d- und l-Isocamphersäure geometrisch isomer.

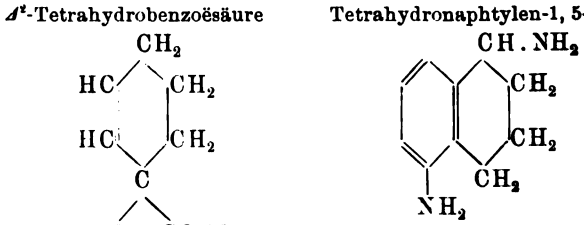
Ein zweiter ähnlicher Fall sind die Hexahydrophtalsäuren[1]), welche außerdem deshalb bemerkenswert sind, daß sie dem Falle der Weinsäure in der aliphatischen Reihe entsprechen. Es existieren nämlich zwei optisch aktive Säuren, welche der trans-Form in geometrisch-isomerem Sinne entsprechen, und eine inaktive, nicht spaltbare Säure, die cis-Form:



Eine ähnliche Verschmelzung von optischer und geometrischer Isomerie wird häufig beobachtet und läßt sich bei vielen Verbindungen voraussehen. Mit Ausnahme der wenigen Fälle, wo ein asymmetrisches System außerhalb des Ringes vorhanden ist, wie etwa in einer Hexahydromandelsäure



treten nämlich aktive Formen bei einmaliger Substitution an einem gesättigten einfachen Polymethylenkern niemals auf, und bei zweimaliger auch nur dann, wenn der zweite Substituent eine unsymmetrische Lage zum ersten einnimmt. Dabei ist aber auch zugleich die Bedingung für geometrische Isomerie vorhanden, wie oben bei der Hexahydrophtalsäure gezeigt wurde. Nur wenn der Kern ungesättigt ist, z. B. in der Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure und dem Tetrahydronaphtylen-1, 5-diamin:



können aktive Formen auch bei einmaliger Substitution erscheinen.

Das gleichzeitige Auftreten von optischer und geometrischer Isomerie

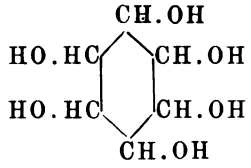
[1]) Werner und Conrad, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3046 (1899).

hat Aschan[1]) dazu geführt, diese beiden Isomeriearten von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus aufzufassen.

Bei der Anwendung der Anschauungen von van't Hoff und Le Bel über die Lagerung der Atome im Raume müßte nach Aschan in Betracht gezogen werden, daß die Theorie der genannten Forscher zwei Sätze enthält, welche auseinander zu halten sind. Der erste gibt an, daß die Valenzrichtungen des Kohlenstoffatomes nicht in einer, sondern paarweise in zwei sich schneidenden Ebenen verteilt sind, wie es ihre tetraëdrische Gruppierung verlangt. Nach der zweiten wäre die bei gewissen organischen Verbindungen auftretende optische Aktivität mit dem Vorhandensein des asymmetrischen Kohlenstoffatomes verknüpft.

Während nun der erste Satz von der tetraëdrischen Gruppierung für den Ausbau der Strukturlehre zur Stereochemie von fundamentaler Bedeutung gewesen war, hatte dagegen der zweite von dem asymmetrischen Kohlenstoffatom bei weitem nicht dieselbe Bedeutung, indem er, besonders bei den Verbindungen der aliphatischen Reihe, welche einfachere Symmetrieverhältnisse aufweisen, nur zur Voraussagung der optischen Aktivität und der Zahl der möglichen Formen dient. Da aber die Aktivität bzw. Inaktivität eines Körpers, dem genialen Gedanken Pasteurs[2]) gemäß, schließlich auf der Asymmetrie bzw. Symmetrie des betreffenden Moleküles beruht, so ist der zweite Satz der Theorie von van't Hoff und Le Bel nur dann zweckmäßig, wenn es sich einerseits zeigen würde, daß das asymmetrische Kohlenstoffatom immer Asymmetrie erzeugt, und andererseits, daß jedes asymmetrische Molekül wenigstens ein asymmetrisches, mit vier verschiedenen Gruppen verbundenes Kohlenstoffatom enthält.

Die Inaktivität der Körper vom Mesoweinsäuretypus schränkt die erste Bedingung ein. Die zweite wird an der Hand mehrerer Beispiele aus der alicyklischen Reihe diskutiert, woraus hervorgeht, daß die Theorie von dem asymmetrischen Kohlenstoffatom nicht genügt, um die Zahl und Konfiguration der aktiven stereomeren Formen in der alicyklischen Reihe zu bestimmen. Sie läßt, um einige Beispiele anzuführen, nicht erkennen, daß der Inosit

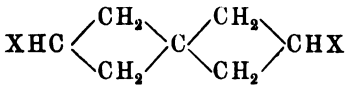


in welchem jedes Kohlenstoffatom mit je zwei stofflich und strukturell

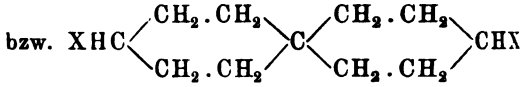
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 3389 (1902). — [2]) Recherches sur la dissymmetrie moleculaire des produits organiques naturels. Leçons de chimie professées en 1860 (Paris 1861), S. 25. Vgl. Handbuch der Stereochemie von Bischoff-Walden, S. 6, 142.

identischen Gruppen, nämlich den beiden Ringelementen verbunden ist, überhaupt aktiv auftreten kann. Die Konfiguration der beiden aktiven Inosite, welche dargestellt worden sind, sowie der sonst vorauszusehenden sieben inaktiven Formen läßt sich nur unter Beachtung der Symmetrieverhältnisse im Molekül bestimmen.

In folgenden einfacheren Fällen hat Aschan ferner gezeigt, daß sie unsymmetrisch gebaut sind, obwohl sie kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten:



bzw.



Diese Moleküle treten nämlich an dem Modelle in zwei nicht deckbaren Spiegelbildern auf, was nach Pasteur mit optischer Aktivität verbunden sein muß.

In einer Abhandlung vom Jahre 1903 äußert sich E. Mohr[1]) dahin, daß unter Anwendung gewisser zulässiger und zweckmäßiger Anschauungen auch in den soeben erwähnten Fällen die van't Hoff-Le-Belsche Betrachtungsweise mit den Tatsachen in Übereinstimmung gebracht werden kann. Das für jene zu Grunde liegende Prinzip, welches gewöhnlich in folgender Weise formuliert wird: Das System *Cabcd* ist asymmetrisch, also optisch aktiv, wenn die vier Substituenten *a*, *b*, *c* und *d* verschieden sind, hat nach ihm nur mit bestimmten Einschränkungen Gültigkeit. Um es zu präzisieren, stellt Mohr folgende vier Sätze auf:

1. „Das System *Cabcd* ist asymmetrisch, also optisch aktiv, wenn die vier Substituenten *a*, *b*, *c* und *d* **stofflich** oder **strukturverschieden** sind."

2. „Das System *Cabcc'* ist symmetrisch und zeigt keine optische Aktivität, wenn zwei Substituenten (*c* und *c'*) asymmetrisch sind und bei gleicher Struktur enantiomorphe Konfiguration aufweisen" (unter enantiomorpher Konfiguration zweier strukturidentischer Gruppen versteht Mohr den z. B. in der Mesoweinsäure vorhandenen Fall, daß die losgelöst gedachten asymmetrischen Gruppen, einander in passender Lage gegenübergestellt, Spiegelbilder voneinander sind).

3. „Das System *Cabcc* enthält keine Symmetrieebene, ist also asymmetrisch und optisch aktiv, wenn die beiden strukturgleichen Substituenten *c* asymmetrisch sind und identische Konfiguration aufweisen."

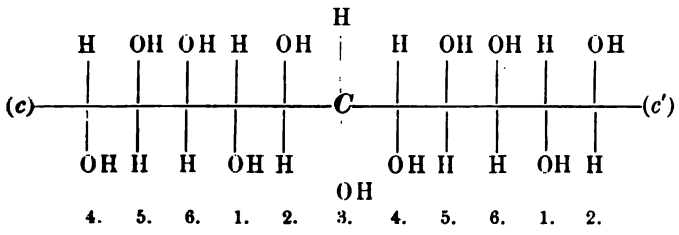
4. „Das System *Cabcc'* zeigt keine Symmetrie, ist also asymmetrisch und optisch aktiv, wenn die beiden asymmetrischen Sub-

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **68**, 369 (1903).

stituenten c und c' gleiche Struktur, aber weder identische, noch enantiomorphe Konfiguration aufweisen."

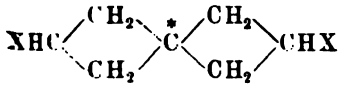
Darauf gestützt, sucht Mohr die Asymmetrie der aktiven Inosite in der Weise anschaulich zu machen, daß er den Ring beiderseits eines Kohlenstoffatomes aufgespalten denkt und die beiden dabei resultierenden Ringelemente miteinander vergleicht.

Er bezeichnet unter Berücksichtigung der Konfiguration der aktiven Inosite [1]) die Kohlenstoffatome des Inositringes mit den Ziffern 1 bis 6 und denkt sich z. B. das Kohlenstoffatom 3 mit dem zugehörigen Wasserstoff sowie der Hydroxylgruppe für den Vergleich herausgeschält; in der so erhaltenen Formel:

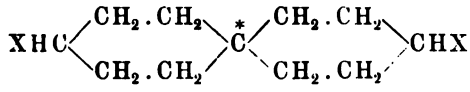


hat weder der links noch der rechts gelegene Teil (die Gruppen c und c') eine Symmetrieebene. Dies wird ersichtlich, wenn man durch die Kohlenstoffatome 6 links und 6 rechts eine gegen die Ebene des Papiers senkrecht stehende Ebene gehen läßt. Folglich wäre das ganze System asymmetrisch im Sinne des Satzes 4. Dasselbe lasse sich für jedes der sechs anderen Kohlenstoffatome zeigen. Es würde also hieraus folgen, daß sämtliche Kohlenstoffatome des Inosits asymmetrisch sind.

Durch eine noch kompliziertere Überlegung kommt Mohr zu der Auffassung, daß in den oben wiedergegebenen Molekülen



und



das mittlere (mit einem Stern bezeichnete) Kohlenstoffatom asymmetrisch ist. Da diese Betrachtungen, wie Hartwall [2]) gezeigt hat, irrtümlich sind, gehen wir nicht ausführlicher auf dieselben ein.

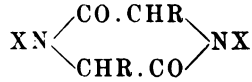
Zum Schluß hebt Mohr hervor, das, was durch derartige Präzisierungen der ursprünglichen Formulierung des van't Hoff-Le Belschen Prinzips an Einfachheit verloren gegangen ist, ist an Präzision ge-

[1]) Vgl. z. B. Meyerhoffer, Stereochemie, S. 92 (1892); Bouveault, Bull. soc. chim. [3] 11, 356 (1894). — [2]) Studien über das optische Drehungsvermögen aliphatisch cis-trans-isomerer Verbindungen, nebst Betrachtungen über asymmetrischen Kohlenstoff und molekulare Asymmetrie. Dissertation, Helsingfors 1904, S. 6, 15 ff.

wonnen; er sagt unter anderem folgendes: „Allerdings entsteht nun erst recht die Frage, ob es nicht zweckmäßiger ist, an Stelle des van 't Hoffschen das einfachere Pasteursche Prinzip zu stellen." Darin sind wir mit ihm einig. In einfacheren Fällen läßt sich der zweite Satz (vgl. S. 339) der van't Hoff-Le Belschen Theorie zur Diagnostizierung von optischer Aktivität, sowie Vorhersagung der Anzahl von Isomeren mit Vorteil anwenden, wodurch sich derselbe auch in der Zukunft anwendbar zeigen wird. In komplizierteren dagegen, und solche Fälle treten in der alicyklischen Reihe häufig auf, versagt sie meistens. Hier muß man zu dem allgemeineren Satze von Pasteur greifen, welcher unter Hinzuziehung geeigneter graphischer Hilfsmittel zweckmäßiger ist.

Da wir den Begriff „asymmetrisches Kohlenstoffatom" im folgenden nicht gebrauchen werden, so gilt es zunächst, festzustellen, was unter „asymmetrischer Anordnung der aktiven Moleküle" (Pasteur) oder kürzer ausgedrückt, „molekularer Asymmetrie" zu verstehen ist. Pasteur spricht sich darüber in seinen Betrachtungen über die Atomanordnung in den aktiven Weinsäuren dahin aus, „daß wir (in derselben) mit einer asymmetrischen Anordnung zu tun haben, deren Bilder sich gegenseitig nicht decken können".

Wenn es sich nun darum handelt, für alle Fälle vorherzusagen, wann ein Molekül in diesem Sinne asymmetrisch ist oder nicht, ob es aktiv auftreten kann oder inaktiv ist, muß die Pasteursche Auffassung näher präzisiert werden. Die sich zunächst darbietende Folgerung, daß jedes (sterisch gedachte) Molekül aktiv auftreten kann, wenn durch dasselbe keine Symmetrieebene gelegt werden kann, ist aus dem Grunde ungenügend, daß es Körper gibt, welche inaktiv und daher auch unspaltbar sein müssen, obwohl durch ihre Moleküle keine Symmetrieebene gelegt werden kann. Hierauf hat zuerst Ladenburg[1]) aufmerksam gemacht, indem er auf derartige Körper in den α-γ-Diacipiperazinen vom Typus

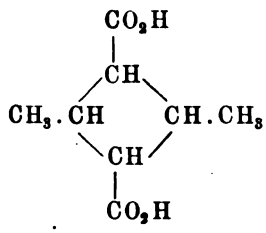


hinweis. Moleküle dieser Art zeigen die Eigentümlichkeit, daß sie durch eine (oder mehrere) Ebenen in zwei Hälften geteilt werden, so daß die eine Hälfte nach Drehung zum Spiegelbild der anderen wird. Nach Groth[2]) sind dies Ebenen der zusammengesetzten (indirekten) Symmetrie; eine derartige Symmetrieebene besitzt ein Molekül, wenn sie durch Spiegelung nach derselben und gleichzeitige Drehung von 180° um die Normale jener Ebene mit sich selbst zur Drehung gelangt[3]).

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1995, 3104 (1895). — [2]) Ibid. 28, 2510 (1895). — [3]) Nach Hartwall (loc. cit., S. 23) ist diese Definition ungenügend, indem sie auf den Fall mit vierzähliger Achse der zusammengesetzten Symmetrie nicht anwendbar ist.

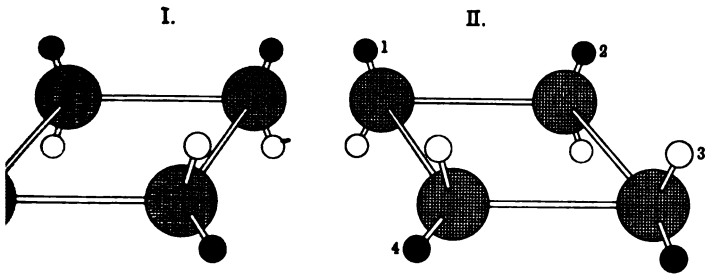
Für dem oben angeführten Fall gibt es mehrere andere, welche igentümlichkeit zeigen, worauf Hartwall[1]) hingewiesen hat. selben mögen hier folgende herausgegriffen und abgebildet

cis-trans-Dimethyl-1,3-cyklobutan (-cis-trans) -dicarbonsäure-2,4:



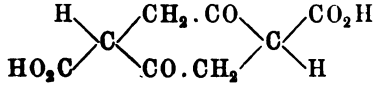
se ihrer Struktur nach symmetrische Verbindung zeigt eine rmel, durch welche keine Symmetrieebene gelegt werden kann, Fig. 1 hervorgeht. Die beiden Spiegelbilder (I. und II.) können rch Drehung um 180° um eine durch die Kohlenstoffatome 1

Fig. 1.



elegte Achse zur Deckung gebracht werden; der Körper muß in- in. Dasselbe gilt von der in Fig. 2 abgebildeten trans-Form cinylobernsteinsäure (die beiden Ketonsauerstoffatome sind der heit wegen mit zwei schwarzen Kugeln wiedergegeben); in Falle kann das Spiegelbild (II.) nach Drehung (à 180°) um eine lie Kohlenstoffatome 1 und 4 gelegte Achse durch Parallel- bung mit dem Urbild (I.) zur Deckung gebracht werden.

2. trans-Succinylobernsteinsäure (Ketoform):



[1]) loc. cit., S. 9 ff.

Fig. 2.

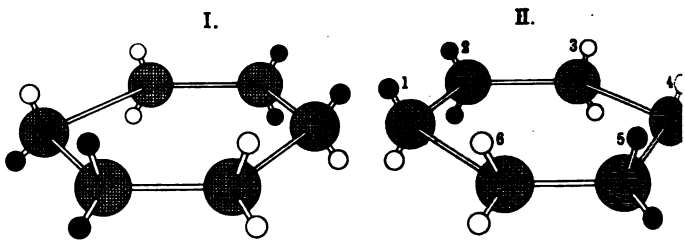


Fig. 3 stellt das sterisch gedachte Bild einer trans-3,6 stituierten $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure dar, z. B.:

3. trans-Dimethyl-3,6-cyklopentadiën-1,4-dicarbonsäure

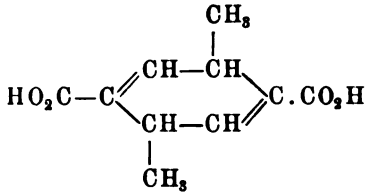
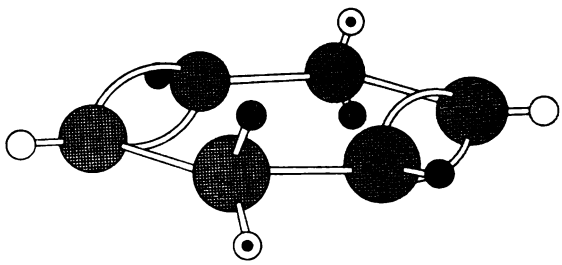


Fig. 3.

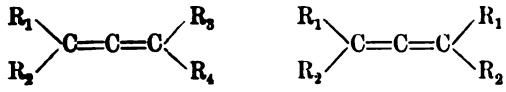


Hartwall hat nun hervorgehoben, daß, obwohl die Molek angegebenen Art keine Symmetrieebene besitzen, ihnen doch alle Symmetrie fehlt. Denkt man sich z. B. das Molekül der in abgebildeten Dimethyl-1,3-cyklobutandicarbonsäure-2,4 durch durch die Kohlenstoffatome 2 und 4, senkrecht zu der Rin gehende Ebene in zwei Hälften geteilt, und die eine Hälfte un um eine rechtwinkelig zu der teilenden Ebene stehende Ach dreht, so wird diese Ebene in eine Symmetrieebene verwandelt. ist aber eine Ebene der zusammengesetzten Symmetrie oben). Derartige Ebenen besitzt das betreffende Molekül in unbegr Zahl.

Betrachtet man dagegen einige andere von Hartwall[1]) erwä Moleküle, z. B. die Körper vom Allentypus (Formel I.):

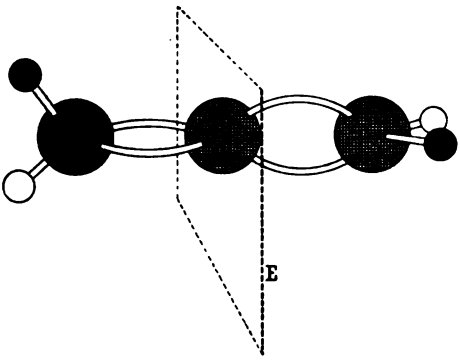
[1]) loc. cit., S. 18 ff.

I. II.

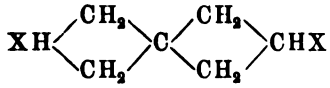


welche nach van't Hoff[1]) den zweiten Fall von asymmetrischem Kohlenstoff darstellen, und bei denen molekulare Asymmetrie nach Hartwall auch im Falle der Gleichheit von R_1 und R_3, R_2 und R_4 auftritt (Formel II.), so ist ein Unterschied vorhanden. In Fig. 4 haben wir einen solchen Fall:

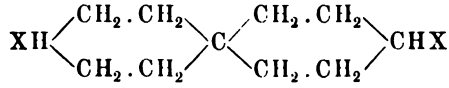
Fig. 4.



Legt man durch das mittlere Kohlenstoffatom eine Ebene (E) senkrecht zu der durch die drei Kohlenstoffatome gehenden Achse und dreht die eine Molekülhälfte um diese Achse um 90°, so wird E zu einer Symmetrieebene des Moleküls. Diese ist aber keine Ebene der zusammengesetzten Symmetrie, weil durch weitere Drehung um 180° Symmetrie der Molekülhälfte nicht mehr eintritt. Genau dasselbe läßt sich auch bei den schon mehrfach erwähnten Typen



und



beobachten. Auch Gebilde dieser Art müssen daher in zwei aktiven Spiegelbildisomeren auftreten können.

Hartwall resümiert seine Studien in folgender Präzisierung des Pasteurschen Satzes:

„Eine Verbindung ist optisch aktiv, wenn ihr Molekül — durch Tetraëdermodelle dargestellt — nicht in eine Form

[1]) Die Lagerung der Atome im Raume. 2. Aufl., S. 75 (1894).

gebracht werden kann, welche (eine oder mehrere) E der einfachen oder zusammengesetzten Symmetrie besi

Da die Tetraëdertheorie unseren Anschauungen über Stereoi zugrunde liegt, und da ferner Drehungen einfach gebunden einer Ringbildung nicht beteiligter) Kohlenstoffatome bei der Betrachtungen als zulässig vorausgesetzt werden müssen, so ist I Pasteurschen Satz, wenn wir auf eine von Groth [1]) gegebene De über Enantiomorphie Bezug nehmen, folgende einfachere Fassu zuziehen:

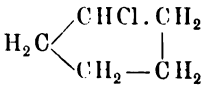
Ein Molekül ist asymmetrisch und zeigt opt Aktivität, wenn es keine Ebene der einfachen ode sammengesetzten Symmetrie besitzt.

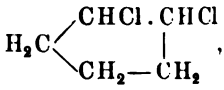
b) Übersicht der stereomeren Formen.

1. Graphische Darstellung alicyklischer Stereomer

Wir erwähnen in diesem Kapitel zunächst die für die n Fälle anwendbare graphische Darstellungsweise, Verfasser [2]) zur Unterscheidung der stereomeren Formen vorgesc hat, weil wir uns derselben im speziellen Teil bedienen werden.

Bei der Anwendung derselben sieht man zunächst nach, (Ringebene des Körpers eine Symmetrieebene für das Mo selbst darstellt. In diesem Falle kommt weder optische geometrische Isomerie vor, und sind keine Raumformeln nötig. dies nicht zu, so denke man sich die Ebene des Kohlenstoffringes i alicyklischen Molekül auf dem Papier durch eine Linie darg welche wegen der planen Anordnung der Ringatome (vgl. S. 3 und unabhängig von deren Anzahl als eine Gerade auftritt. Di stituenten an den Ringatomen fallen dann entweder ober- oder halb dieser Linie. Wenn man die Kohlenstoff- und Wasserstof fortläßt, so würden dadurch beispielsweise das Monochlor- und d Dichlorpentanmethylen,



und


,

in folgender Weise bildlich auftreten:

Man zählt ferner die Substituenten, wie gewöhnlich, in der tung des Uhrzeigers, bezeichnet sie der Einfachheit wegen mit

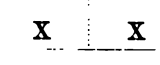
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 2510 (1895). — [2]) Ibid. 35 (1902).

nd, je nachdem sie wegen der Konfiguration des Moleküls ober- r unterhalb der Ringebene gelegen sind, schreibt man sie über ter die die Ebene darstellenden Geraden. Gewöhnlich ist es nötig, die unsubstituierten Methylengruppen anzugeben. Wenn n oder mehrere Substituenten in bezug auf die Gesamtformel isch und ein drittes zu den ersteren unsymmetrisch gestellt ß gewöhnlich eine unsubstituierte Methylengruppe z. B. einen gegen die Gerade vertikalen Strich angegeben t, um die Unsymmetrie des Gebildes anzudeuten (vgl. den Fall thons, S. 351).

rch diese Bezeichnungsweise[1]) fällt in den meisten Fällen die lung von Modellen fort, deren Handhabung bei komplizierteren en Verbindungen unbequem ist. Ferner lassen sich dadurch analog gebaute Verbindungen, auch wenn sie verschiedene me enthalten, bequem auf gemeinsame Typen zurückführen. rseits sieht man an den schematischen Formeln, ob sie Spiegel- darstellen, und meistens auch gleich, ob sie bei geeigneter ng zur Deckung gebracht werden können und daher identisch ler nicht. Hervorzuheben ist, daß nur diejenigen mono- henen Formen identisch sind, welche entweder direkt nach einer Drehung in der Ebene des Papiers um 180° eckung gebracht werden können. Nehmen wir als Beispiel st die Trimethylendicarbonsäure, $C_3H_4X_2$, vor. Be- en wir die Carboxyle mit X, so sind folgende stereomere Formen len racemischen wird hier wie überall sonst abgesehen) möglich:

1. $-\overset{X\ X}{\underline{\quad\quad}}$; 2. $\overset{X}{\underline{\quad\quad}}\!\!\underset{X}{}$; 3. $\overset{\cdot\cdot}{\underset{X}{\cdot}}\overset{X}{\underline{\quad\quad}}$.

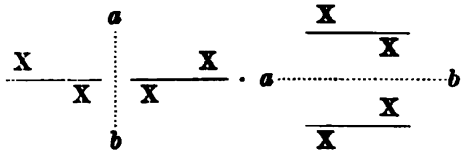
s ist ersichtlich, daß 1. eine inaktive, unspaltbare Form darstellt, as Molekül symmetrisch in bezug auf eine gegen die Ebene des rs vertikal stehende, unten als eine punktierte Linie hervortretende s ist:



Die beiderseits dieser Ebene gelegenen Hälften des Moleküls stellen gelbilder dar, folglich ist der Körper durch „innere Kompensation" tiv und unspaltbar (Mesoweinsäuretypus). Die beiden Formen 2. 3. können dagegen durch eine Ebene nicht symmetrisch geteilt den. Folglich können sie aktiv auftreten, was außerdem auch

[1]) Der erste Versuch in dieser Richtung ist von Aschan, *Acta Soc. sl. Fennicae*, Tomus 21, Nr. 5, S. 65 bis 75 (1895) gemacht worden; der ch tritt hier in vervollständigter Form auf.

daraus hervorgeht, daß sie Spiegelbilder sind in bezug auf eine die Linie ab dargestellte Ebene:



Die Formen 1., 2. und 3. stellen ferner nicht nur die Trimet 1,2-dicarbonsäure, sondern außerdem die 1-2-Dicarbonsäuren des methylens, Penta-, Hexa- und Heptamethylens oder, noch allg alle Disubstitutionsprodukte der Formel $C_nH_{2n-2}X_2$ sämtlicher methylentypen dar, bei denen die Substituenten in eine Sym ebene nicht fallen.

In komplizierteren Fällen ist es aber bei der Aufstellung der F bilder unbedingt nötig, auf die Asymmetrie des darzustell Moleküls zu achten, in dem Sinne nämlich, wie wir diesen oben (S. 346) definierten, also darauf, ob es eine Ebene der fachen oder zusammengesetzten Symmetrie besitzt. I Molekül seiner Struktur nach symmetrisch, so muß dies in Formelschema Ausdruck finden, d. h. dieses muß symm geschrieben werden. Eine Dimethyl-1,3-tetramethylencarbons überhaupt die symmetrischen Verbindungen des Typus C_nH_{2n} müßten daher mit der Gruppe Y in der Mitte der Formelbild anschaulicht werden:

1. $\overset{X}{\underset{X}{Y}}$; 2. $\overset{X\ X}{\underset{Y}{\quad}}$; 3. $\overset{XY}{\underset{X}{\quad}}$; 4. $\overset{YX}{\underset{X}{\quad}}$

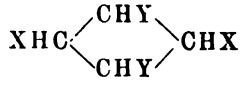
woraus hervorgeht, daß sie in zwei inaktiven (1. und 2.) und aktiven, durch die Klammern vereinigten Formen (3. und 4.) auf können. Dagegen würde die Schreibweise

1. $\overset{YXX}{\underset{\quad}{\quad}}$; 2. $\overset{XXY}{\underset{\quad}{\quad}}$; 3. $\overset{Y\ X}{\underset{X}{\quad}}$; 4. $\overset{X\ Y}{\underset{X}{\quad}}$;

5. $\overset{YX}{\underset{X}{\quad}}$; 6. $\overset{XY}{\underset{X}{\quad}}$; 7. $\overset{Y}{\underset{XX}{\quad}}$; 8. $\overset{\quad Y}{\underset{XX}{\quad}}$;

in diesem Falle zu einer ganz unrichtigen Anschauung über die und Art der Isomeren führen.

Besitzt irgend eine Konfiguration eine oder mehrere Ebenen zusammengesetzten Symmetrie (S. 342), so kann sie nicht aktiv treten. Die S. 343 erwähnte Dimethyl-1,3-cyklobutandicarbonsäu und überhaupt die Tetramethylenverbindungen des Typus C_4H_4X von der Formel



nige der am schwierigsten abzubildenden Beispiele hierfür dar. e nach Obigem eigentlich in folgenden Formen auftreten

$$1.\ \frac{XY_2X}{\quad};\quad 2.\ \frac{X\ \ X}{Y_2};\quad 3.\ \frac{XYX}{Y};$$

$$\underbrace{\frac{XY_2}{X};\quad 5.\ \frac{Y_2X}{X}};\quad 6.\ \underbrace{\frac{XY}{YX};\quad 7.\ \frac{YX}{XY}},$$

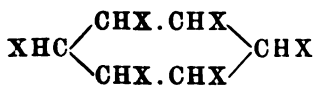
n 4. und 5., 6. und 7. zwei Paare von Spiegelbildisomeren a sollten. Betrachtet man aber die Strukturformel oben, so man, daß sie zwei Symmetrieebenen enthält, von denen die ch die X-tragenden, die zweite durch die Y-tragenden offatome geht. Es ist daher gleichgültig, ob die X-Gruppen e oben, die Y-Gruppen die Mitte der Formelbilder einnehmen. man daher bei den Konfigurationen 4. und 5. die X-Gruppen itte, so zeigt es sich, daß beide ein und dieselbe inaktive Form

$$\frac{YXY}{X}$$

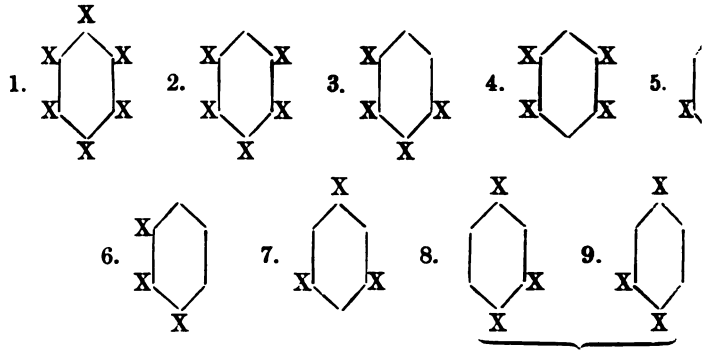
n und folglich identisch sind. Was dann die beiden Formen 7. betrifft, so stellen sie den nur selten vorkommenden Fall dar, Molekül eine Ebene der zusammengesetzten Symmetrie enthält g. 1, S. 343). Die beiden Formen fallen daher zu einer iden-, inaktiven zusammen. Folglich kommen von den Körpern des Typus nur folgende Formen vor, welche sämtlich inaktiv

$$\frac{Y_2X}{\quad};\quad 2.\ \frac{X\ \ X}{Y_2};\quad 3.\ \frac{XYX}{Y};\quad 4.\ \frac{YXY}{X};\quad 5.\ \underbrace{\frac{XY}{YX}}_{\text{inaktiv}}$$

n Fällen also, wo die Strukturformel eine mehrfache etrie zeigt oder eine gewisse Konfiguration eine oder ere Ebenen der zusammengesetzten Symmetrie zeigt, unsere Formeln für die Darstellung der möglichen en nicht anwendbar. Hierher gehören die Moleküle, welche v. Baeyer „relativ asymmetrische" Kohlenstoffatome enthalten 5). Solche Fälle kommen aber nur in der Tetramethylen-Hexamethylenreihe vor. Sie sind ferner dadurch gekenn-et, daß man durch die Strukturformel mehrere Symmetrieebenen kann. In solchen Fällen muß man zu Modellen oder zu Projek-ormeln auf dem Papier greifen. Ein Beispiel dieser Art ist der



dessen stereomere Formen in einer von **Bouveault**[1]) gebr Weise leicht wiedergegeben werden können. An den Sechseck Moleküls werden nur diejenigen Hydroxylgruppen (X) angegeben, auf der einen, dem Beobachter zugewandten Seite der Ringebene sind. Man erhält dann folgende mögliche Formen:

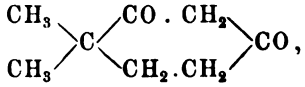


Von denselben sind nur 8. und 9. aktiv und spiegelbildisom übrigen inaktiv, weil sie molekulare Symmetrie zeigen.

In einigen einfacheren Fällen läßt sich die von uns ange Bezeichnungsweise auch bei mehrfacher Symmetrie der Form wenden, z. B. bei den beiden inaktiven Formen der Hexahyd phtalsäure, deren Formelbilder in folgender Weise geschrieben können:

trans-Form $\frac{X}{X}$ cis-Form $\underline{X_2}$

Schließlich sei daran erinnert, daß in solchen Fällen (S. 3 denen die Ringebene selbst eine Symmetrieebene für das Molek stellt, wie z. B. in dem Dimethyl-1, 1-dihydroresorcin:



selbstverständlich keine schematischen Raumformeln angewa werden brauchen.

2. Beispiele.

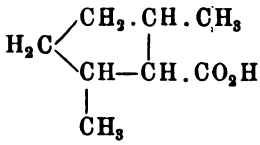
Folgende Beispiele mögen die Anwendung unserer grap Darstellung cyklischer Stereomeren erläutern.

a) Gesättigte Verbindungen.

Es seien zunächst vorgeführt die von **J. Wislicenus**, P

[1]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 145, 356 (1894).

amm und O. Mohr[1]) dargestellten Dimethyl-2,5-cyklopentan-säuren-1:

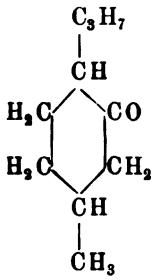


lassen sich durch die folgenden Symbole darstellen (CH_3 = X; H = Y):

1. $\frac{XYX}{\quad}$; 2. $\frac{X\ X}{Y}$; 3. $\frac{X}{YX}$; 4. $\frac{X}{XY}$.

diesen stellen die beiden aktiven Formen 3. und 4. die von licenus als cis-trans-Monocarbonsäure (Schmelzpunkt 49 bis 50°) chnete Säure dar, welche also spaltbar sein muß. Die Formen 1. 2. entsprechen den beiden übrigen Säuren (vom Schmelzpunkt 75 77° bzw. 26 bis 30°). Sie sind unspaltbar, weil ihre Formelbilder wei symmetrische Hälften teilbar sind.

Das Menthon



hält in symmetrischer Stellung zwei ungleiche Substituenten, Iso-pyl (X) und Methyl (Y), an einem dritten Kohlenstoffatom ein Sauer-ffatom (ZZ); um die unsymmetrische Lage desselben anzugeben - 347), wird hier ein vertikaler Strich für eine Methylengruppe in e Formeln eingeführt. Vier Formen, alle optisch aktiv, sind möglich

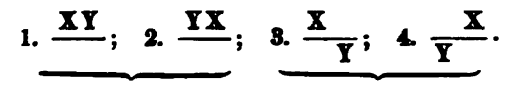
1. $\frac{XZ|Y}{Z}$; 2. $\frac{Y|Z\ X}{|Z}$; 3. $\frac{XZ|}{Z|Y}$; 4. $\frac{|ZX}{Y|Z}$.

Sind in einem Stammkohlenwasserstoff zwei ungleiche Sub-tituenten an ein Kohlenstoffatom gebunden, so tritt (wie auch wenn ndere gleich sind) nur eine Form

$$\frac{X}{Y}$$

al. Kommen sie an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen vor, so sind Formen möglich:

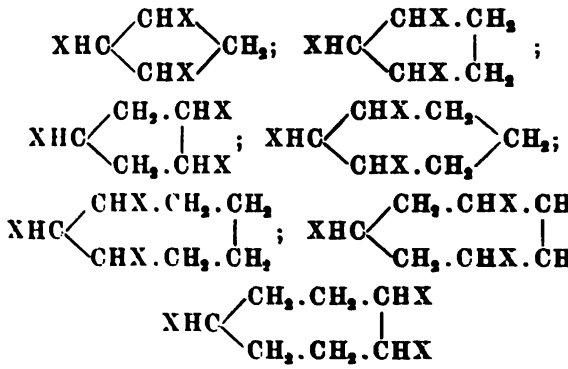
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2565 (1901).



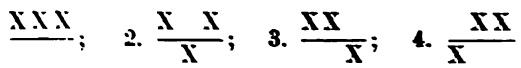
Hierher gehören z. B. die Methyl-1-cyklopentancarbonsäure-2 Perkin und Colman, Hexahydro-o- und -m-toluylsäure, β-H hexahydrobenzoësäure, die Hexahydroanthranilsäure und Hexah salicylsäure, das Methyl-1-cyklopentanol-3 usw.

Bei drei gleichen Substituenten an verschiedenen K stoffatomen kann man zwei Fälle unterscheiden:

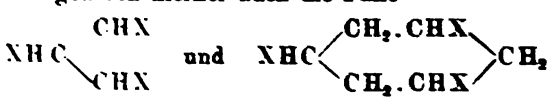
a) Ist das Molekül in bezug auf eins der substituierten K stoffatome symmetrisch gebaut, wie in den folgenden Fällen:



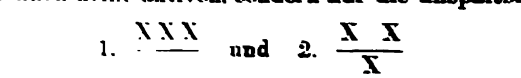
so treten zwei inaktive (1. und 2.) und zwei aktive (3. und 4.) F auf:



Scheinbar gehören hierher auch die Fälle

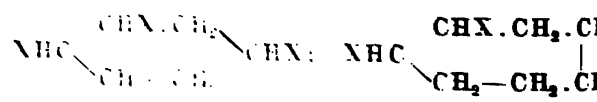


wozu z. B. Trimethylentricarbonsäure-1, 2, 3 und Hexahydrophlore zu rechnen wären. In diesen kommt aber keine molekulare Asym vor, folglich können keine aktiven, sondern nur die unspaltbaren F



auftreten.

b) Wenn zwei der gleichen Substituenten in bezug auf den d unsymmetrisch gelegen sind, wie in den Molekülen



so treten folgende acht Formen auf:

1. $\overset{XX|}{\underset{|X}{\text{—}}}$; 2. $\overset{|XX}{\underset{X|}{\text{—}}}$; 3. $\overset{X\ |}{\underset{X|X}{\text{—}}}$; 4. $\overset{|\ X}{\underset{X|X}{\text{—}}}$;

5. $\overset{XX|X}{\underset{|}{\text{—}}}$; 6. $\overset{X|XX}{\underset{|}{\text{—}}}$; 7. $\overset{X\ |X}{\underset{X|}{\text{—}}}$; 8. $\overset{X|\ X}{\underset{|X}{\text{—}}}$

m Typus gehört das Trimethyl-1,2,4-cyklohexan (Hexahydropseudo-
l) an. Unter den Tri-, Tetra- und Pentamethylenderivaten kann
Fall nicht vorkommen.

Methylcyklopentanon und die übrigen unsymmetrischen substituierten cyklischen Ketone lassen sich auf folgende Konstionstypen zurückführen (CH_3 = Y; O = XX):

1. $\overset{X\ Y}{\underset{X}{\text{—}}}$; 2. $\overset{Y\ X}{\underset{X}{\text{—}}}$.

er gehören hierher die Methyl-1-cyklopentandicarbonsäure-2,2,
andere trisubstituierte Verbindungen von unsymmetrischem
welche zwei gleiche Substituenten an demselben Kohlenstoff-
enthalten.

Sind die drei Substituenten ungleich, so sind bei Asymmetrie
Molekūls folgende Fälle zu unterscheiden:

a) Wenn zwei der Substituenten an einem, das dritte an
m zweiten Kohlenstoffatom vorhanden ist, wie z. B. in den
om- und α-Oxyderivaten der Methyl-1-cyklopentancarbonsäure-2
der Hexahydro-o- und -m-toluylsäure, so treten vier aktive Formen

1. $\overset{X\ Z}{\underset{Y}{\text{—}}}$; 2. $\overset{Z\ X}{\underset{Y}{\text{—}}}$; 3. $\overset{X}{\underset{Y\ Z}{\text{—}}}$; 4. $\overset{X}{\underset{Z\ Y}{\text{—}}}$.

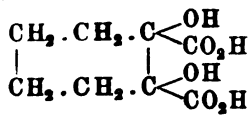
b) Finden sich die Substituenten an drei verschiedenen
lenstoffatomen, so sind acht Formen vorauszusehen, die alle aktiv
:

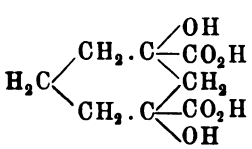
1. $\overset{XYZ}{\underset{}{\text{—}}}$; 2. $\overset{ZYX}{\underset{}{\text{—}}}$; 3. $\overset{X\ Z}{\underset{Y}{\text{—}}}$; 4. $\overset{Z\ X}{\underset{Y}{\text{—}}}$;

5. $\overset{X}{\underset{YZ}{\text{—}}}$; 6. $\overset{X}{\underset{ZY}{\text{—}}}$; 7. $\overset{XY}{\underset{Z}{\text{—}}}$; 8. $\overset{YX}{\underset{Z}{\text{—}}}$.

ber gehören das Menthol und das sekundäre Tetrahydrocarveol,
ie deren unter Austausch der Hydroxylgruppe entstehende Derivate.

Aus Tartrophtalsäure (I) und αα-Dioxyhexahydrisophtal-
re (II):

I. 

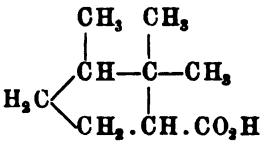
II. 

in denen je zwei Substituenten (X und Y) zweimal an zwei im Cy hexanring unsymmetrisch (nicht diagonal) vorhandenen Kohlens atomen gelegen sind, erhält man drei Formen, eine inaktive und aktive:

1. $\frac{X\ X}{Y\ Y}$; 2. $\frac{X\ Y}{Y\ X}$; 3. $\frac{Y\ X}{X\ Y}$.

Isolauronsäure, $C_5H_6X_3Y$. Drei gleiche Substituenten, denen zwei an ein Kohlenstoffatom, einer an ein zweites, und vierte, ungleiche Substituent an ein drittes Kohlenstoffatom gebu sind:

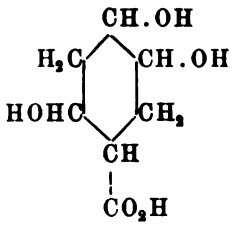
Isolauronsäure:



Vier aktive Formen sind möglich:

$\frac{XXY}{X}$; $\frac{YXX}{X}$; $\frac{XX}{XY}$; $\frac{XX}{YX}$

Dihydroshikimisäure, $C_6H_8X_3Y$. Drei gleiche Substitue und ein ungleicher, die alle an verschiedenen C-Atomen des methylenkernes gelegen sind:



Sechszehn aktive Formen sind vorauszusehen:

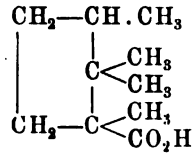
1. $\frac{XXXY}{\quad}$; 2. $\frac{YXXX}{\quad}$; 3. $\frac{XXX}{Y}$; 4. $\frac{XXX}{Y}$;

5. $\frac{XX\ Y}{X}$; 6. $\frac{Y\ XX}{X}$; 7. $\frac{X\ XY}{X}$; 8. $\frac{YX\ X}{X}$;

9. $\frac{XXY}{X}$; 10. $\frac{YXX}{X}$; 11. $\frac{XX}{XY}$; 12. $\frac{XX}{YX}$;

13. $\frac{X\ Y}{XX}$; 14. $\frac{Y\ X}{XX}$; 15. $\frac{X\ Y}{X\ X}$; 16. $\frac{Y\ X}{X\ X}$;

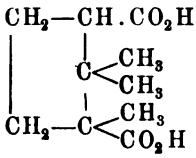
Campholsäure von der Konstitution



enthält zwei Methyle an einem, ein Methyl an einem zweiten und ein Methyl und ein Carboxyl an einem dritten Kohlenstoffatom; das Molekül besitzt keine Symmetrieebene. Vier aktive Formen sind möglich:

$$\underbrace{1.\ \frac{XXX}{X\ \ Y};\quad 2.\ \frac{XXX}{Y\ \ X};}\qquad \underbrace{3.\ \frac{X\ \ X}{YXX};\quad 4.\ \frac{X\ \ X}{XXY}.}$$

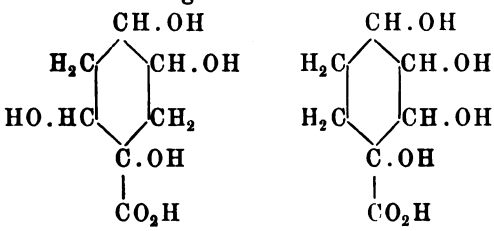
Camphersäure, $C_5H_5X_3Y_2$; bei der unsymmetrischen Konstitutionsformel



sind vier aktive Formen erhalten:

$$\underbrace{\frac{XYY}{X\ \ X};\quad \frac{YYX}{X\ \ X};}_{\text{Die beiden Camphersäuren}}\qquad \underbrace{\frac{X\ \ Y}{XYX};\quad \frac{Y\ \ X}{XYX}.}_{\text{Die beiden Isocamphersäuren}}$$

Chinasäure, $C_6H_7X_4Y$. Dieses Tetraoxyderivat der Hexamethylencarbonsäure, dessen Konstitution nicht sicher feststeht, ist wahrscheinlich unsymmetrisch gebaut. Nach Eykmann sind folgende zwei Konstitutionsformeln möglich:



Sechszehn aktive Formen können auftreten:

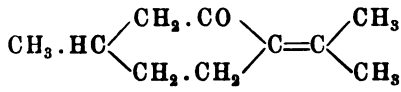
$$\underbrace{1.\ \frac{XXXX}{Y};\quad 2.\ \frac{XXXX}{Y};}\qquad 3.\ \frac{XXXY}{X};\quad 4.\ \frac{YXXX}{X};$$

$$\underbrace{5.\ \frac{XX\ \ X}{XY};\quad 6.\ \frac{X\ \ XX}{YX};}\qquad \underbrace{7.\ \frac{XX\ \ Y}{XX};\quad 8.\ \frac{Y\ \ XX}{XX};}$$

$$\underbrace{9.\ \frac{X\ \ XX}{X\ \ Y};\quad 10.\ \frac{XX\ \ X}{Y\ \ X};}\qquad \underbrace{11.\ \frac{X\ \ XY}{X\ \ X};\quad 12.\ \frac{YX\ \ X}{X\ \ X};}$$

13. $\underset{X\quad Y}{\overset{X\,X\,X}{\frown}}$; 14. $\underset{Y\quad X}{\overset{X\,X\,X}{\frown}}$; 15. $\underset{X\quad X}{\overset{X\,X\,Y}{\frown}}$; 16. $\underset{X\quad X}{\overset{Y\,X\,X}{\frown}}$.

Pulegon, $C_6H_7X_2Y_2Z$, von der Konstitution



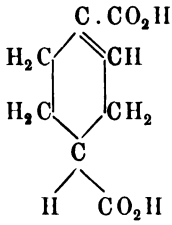
enthält zwei Substituenten X_2 (den Ketonsauerstoff) an einem Kohlenstoffatom, zwei weitere Substituenten Y_2 [die zweiwertige Gruppe $= C(CH_3)_2$] an einem zweiten und den fünften Substituenten (Methyl) an einem dritten Kohlenstoffatom. Zwei aktive Formen sind möglich:

1. $\underset{X\,Y}{\overset{X\,Y\,Z}{\frown}}$; 2. $\underset{Y\,X}{\overset{Z\,Y\,X}{\frown}}$.

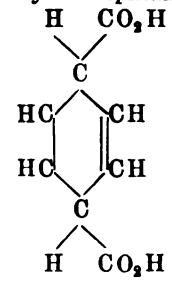
b) Monocyklische ungesättigte Gebilde.

Die meisten in der Natur vorkommenden aktiven alicyklischen Körper sowie ihre Derivate sind ungesättigt. Der Eintritt einer doppelten Bindung erzeugt häufig molekulare Asymmetrie bei Verbindungen, welche sonst symmetrisch gebaut sind. Als Beispiele könnten

Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure



Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure



angeführt werden. Die doppelte Bindung spielt eine gleiche Rolle wie die Einführung eines nicht umlagerungsfähigen Substituenten an dem Ring. Die Darstellung der dadurch bedingten Asymmetrie gelingt mittels der oben angewandten Formeln durch Einfügen eines geeigneten Elements in dieselbe, z. B. durch Ersetzung eines Teiles der die Ringebene darstellenden Linie durch einen horizontalen Doppelstrich.

Für die Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure würden sich also ergeben die beiden aktiven Formen:

1. $\overset{X}{\frown}\!=\!X$; 2. $X\!=\!\overset{X}{\frown}$.

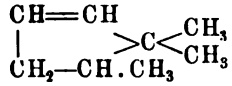
Dagegen würde die Δ^2-Terephtalsäure mit symmetrisch gestellter Doppelbindung in einer inaktiven, durch eine vertikale Ebene sym-

metrisch teilbaren Konfiguration 1. und zwei aktiven Formen 2. und 3. auftreten:

$$1.\ \overset{X}{—}=\overset{X}{—};\qquad 2.\ \overset{X}{—}=\underset{X}{—};\qquad 3.\ \underset{X}{—}=\overset{X}{—}.$$

Unter Benutzung dieser Bezeichnung seien folgende Beispiele für ungesättigte Verbindungen gegeben.

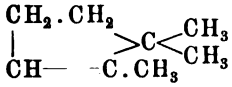
Laurolen, C_8H_{14} oder $C_5H_5X_3$, hat wahrscheinlich die Konstitution:



Es sind zwei aktive Formen möglich (hier unterbleibt die Bezeichnung für die Doppelbindung, da das Gebilde auch sonst unsymmetrisch ist):

$$1.\ \frac{XX}{X};\qquad 2.\ \frac{XX}{X}.$$

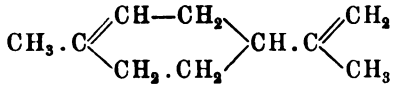
Für das Isolaurolen



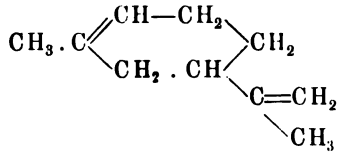
bildet die Ringebene die Symmetrieebene, weshalb es Stereoisomerie nicht zeigen kann (vgl. S. 346).

Die Limonene bzw. das Dipenten, sowie Sylvestren (aktiv) und Carvestren (racemische Form der Sylvestrene) von der Konstitution:

Limonen



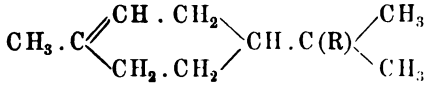
Sylvestren



gehören zum Typus $C_nH_{2n-4}XY$. Zwei aktive Formen sind möglich (bei der graphischen Darstellung unterbleibt die Bezeichnung der Doppelbindung in der Seitenkette, da sie einen Einfluß auf die Symmetrieverhältnisse nicht ausübt):

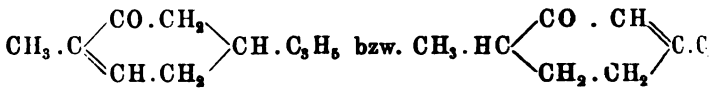
$$1.\ \overset{X}{—}=Y;\qquad 2.\ Y=\overset{X}{—}.$$

Die gleiche Konfiguration kommt auch dem Terpineol und den Additionsprodukten von einem Molekül Halogenwasserstoff an die Limonene zu, welchen Körpern sämtlich die Konstitution

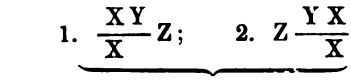


zukommt.

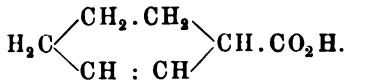
3. **Carvol oder Carvon, $C_{10}H_{14}O$, sowie Carvenon, $C_{10}H$ von der Konstitution:**



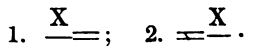
Zwei Substituenten X sind (als Ketonsauerstoff) an einem, beiden übrigen Substituenten Y und Z an zwei weiteren Kohlenatomen vorhanden. Da Asymmetrie auch sonst in dem Mol herrscht, so werden die Doppelbindungen bei der Bezeichnung gelassen. Zwei aktive Formen sind möglich:



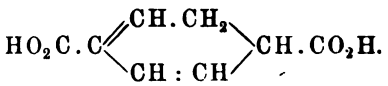
4. Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure, $C_6H_9.CO_2H$. Konstitu



Zwei aktive Formen sind möglich:

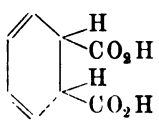


5. $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure:

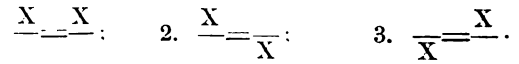


Zwei aktive Formen sind möglich:

6. $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure:

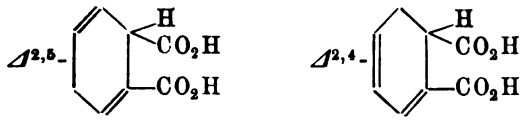


Eine inaktive und zwei aktive Formen sind zu erwarten; da symmetrisch gestellte Doppelbindungen dieselbe Wirkung wie einzige in symmetrischer Stellung zu den beiden Substituenten ge ausüben, so können die drei Formen der vorliegenden Verbind in folgender Weise geschrieben werden:



inaktive Form — aktive Formen

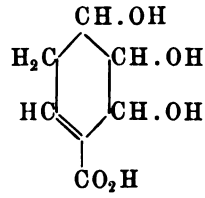
7. $\Delta^{2,5}$- und $\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure:



aktive Formen sind möglich:

1. $\underline{X}{=}X$; 2. $X{=}\underline{X}$.

Shikimisäure:



t aktive Formen sind möglich:

1. $\underline{XXX}{=}Y$; 2. $Y{=}\underline{XXX}$; 3. $\underline{\underline{XX}{=}Y}$; 4. $Y{=}\underline{\underline{XX}}$;

5. $\underline{\underline{X\ X}{=}Y}$; 6. $Y{=}\underline{\underline{X\ X}}$; 7. $\underline{\underline{XX}{=}Y}$; 8. $Y{=}\underline{\underline{XX}}$.

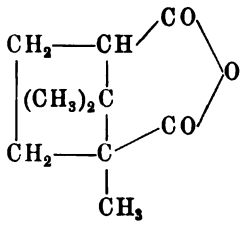
c) Stereomere Formen bei bi- und polycyklischen Gebilden.

Unter den alicyklischen Körpern sind nicht wenige bekannt, deren gkerne aus zwei miteinander verbundenen Systemen bestehen. Da ige Naturerzeugnisse dieser Klasse optisch aktiv auftreten und aus selben auch zahlreiche aktive Derivate dargestellt worden sind, so gen hier noch die Bedingungen für die Stereoisomerie bei solchen rbindungen kurz diskutiert werden.

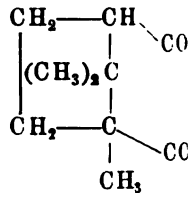
Wie die Aufhebung der freien Beweglichkeit der Kernatome bei n einkernigen alicyklischen Molekülen häufiger als in der aliphaschen Reihe das Auftreten inaktiver Formen begünstigt, so muß die itere Stabilisierung der Kohlenstoffkette durch mehrfache Eingung von Ringelementen gewisse andere Eigentümlichkeiten hervorngen. Es wird z. B. die Zahl der darstellbaren Formen, welche h bei den monocyklischen stereomeren Camphersäuren auf vier läuft (S. 337), bei erneuter Ringbindung, wie in den Camphersäureanhydriden oder den Camphermodifikationen, auf zwei beschränkt, bwohl diese Körper nach der Theorie von van't Hoff-Le Bel e gleiche Anzahl „asymmetrischer Kohlenstoffatome" wie jene entalten. Da es in keiner Weise gelingt, die der d- und l-Isocampher-

säure entsprechenden Anhydride darzustellen, indem hierbei in Umlagerung in l- bzw. d-Camphersäureanhydrid stattfindet[1]). scheint, wenigstens in gewissen mehrkernigen Systemen, die Neig zu einer möglichst planen Anordnung der Ringatome handen zu sein (vgl. unten[2]). Da mechanische Einflüsse, wie z. B. in der Spannungstheorie v. Baeyers (S. 26 ff.) zum Ausd kommt, auf die Lagerungsverhältnisse in den ringförmigen Syst einen wichtigen Einfluß ausüben, so läßt sich schließen, daß e seits die Anzahl der Ringatome und andererseits die Art der fügung des zweiten und eventuell des dritten Ringelementes auftretende Zahl der Isomeren beeinflussen muß; wahrscheinlich der Eintritt verschiedener Substituenten außerdem von Belang In dem erwähnten Beispiele, den Camphersäureanhydriden

d-Form



l-Form



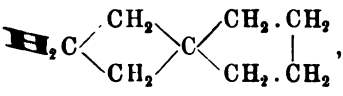
hat man es mit einer Kombination von einem kohlenstoffha Fünfring mit einem sechsgliedrigen, sauerstoffhaltigen Ring zu welche in der Stellung 1,3 aneinander gefügt sind. Bei der hydroisophtalsäure, welche ebenfalls die Carboxyle in der St 1,3 enthält, sind die Verhältnisse ähnlich. Nur die cis-Säure ein Anhydrid mit planer Anordnung der Ringatome in dem Ringelement, während die trans-Säure zur Anhydridbildung u ist (Perkin jun.[3]); hier kommt eine Kombination von einem K stoffsechsring mit einem sauerstoffhaltigen Sechsring vor. Da bilden sowohl cis- wie trans-Hexahydrophtalsäure, welche die z zweiten Ringschluß nötigen Carboxyle in der Stellung 1, 2 entl eigene Anhydride, unter denen das trans-Anhydrid die Atom zweiten Ringes in einer Ebene nicht enthalten kann. Aber auch in d Falle macht sich die Neigung zur Bildung der planen Ringanor fühlbar, indem das trans-Anhydrid bei weitem schwieriger entstel zweitens leicht in die cis-Form übergeht (v. Baeyer[4]).

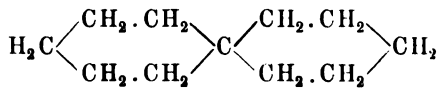
Die Anhydridbildung bei zweibasischen cyklischen Säuren also zur vorläufigen Orientierung über die Lagerungsverhältni zweikernigen Systemen dienen und ist deshalb mehr Aufmerks

[1]) Ann. Chem. Pharm. 316, 220 (1901). — [2]) Vgl. weiter hi Aschan, Acta Soc. scient. Fennicae, Tomus 21, Nr. 5, S. 122 (Skraup, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 3981 (1902); Jacobson, ib 3984. — [3]) Journ. chem. Soc. 59, 798 (1891). — [4]) Ann. Chem. Pharm 217 (1890).

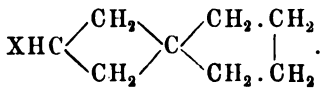
[illegible]t wie bisher; doch kann sie nicht zur völligen Entscheidung über [illegible] Lagerung der Ringatome in doppelten Kohlenstoffkernen dienen, [illegible]auch der zweite Kern hier kohlenstoffhaltig ist. Immerhin darf als [illegible]stehend gelten, daß die Einfügungsart des zweiten Ringsystems [illegible]n entscheidenden Einfluß auf die Zahl der auftretenden Formen [illegible]übt. Unter Annahme einer planen Anordnung der Ring-[illegible]mente und Beachtung des Umstandes, daß bei der Abbildung immer [illegible] und dasselbe Ringsystem entweder horizontal oder vertikal, sowie [illegible] ein und dasselbe Ringelement, bei Ungleichheit der Ringsysteme [illegible]. der Substituenten, entweder vorn oder hinten gedacht wird, läßt [illegible]h in dieser Hinsicht folgendes aussprechen:

1. Bei zweikernigen Systemen, denen nur ein Kohlenstoffatom gemeinsam ist, liegen die beiden Ringebenen vertikal gegeneinander. Systeme wie

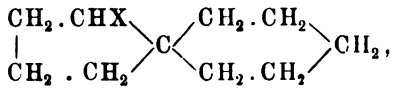




usw. treten in einer Form auf. Bei Eintritt eines Substituenten in symmetrischer Lage zur Gesamtformel tritt keine Isomerie auf, wie in dem Gebilde

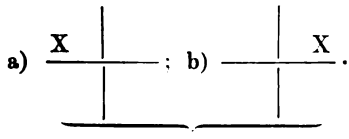


Erfolgt aber die Substitution in unsymmetrischer Lage zum ganzen Molekül, wie in dem Schema

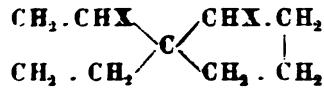


so treten zwei optisch aktive Formen auf. Zur graphischen Darstellung der Formen kann hier dasselbe Prinzip wie bei den einkernigen Systemen gebraucht werden; doch geben wir dies mit ausdrücklicher Reserve an, da wir bis jetzt nur die einfacheren bicyklischen Körper an Modellen eingehender studiert haben.

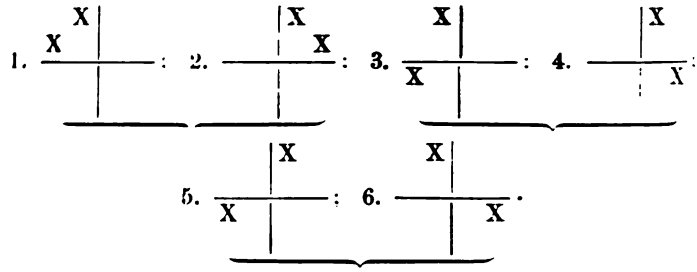
Das Molekül wird in dem letztgenannten Falle durch die kreuzförmige Schnittlinie der beiden vertikal stehenden Ringebenen mit der Ebene des Papiers dargestellt, und die Substituenten können ober- und unterhalb, bzw. rechts und links zu den Schnittlinien geschrieben werden. Für den vorliegenden Fall lassen sich die beiden aktiven Formen durch folgendes Paar von Formelbildern veranschaulichen:



Sind zwei gleiche Substituenten in unsymmetrischer Lage im Gesamtmolekül in einem Doppelsystem mit zwei gleichen Ringen vorhanden, wie z. B. in

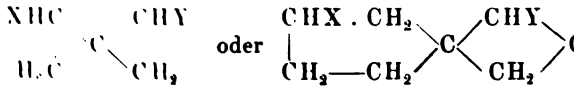


so könnte man erwarten, daß, wie in den einfachen Ringsystemen, eine inaktive und zwei aktive Formen auftreten würden. Dem ist nicht so. Es treten eigentümlicherweise sechs aktive Formen auf, die paarweise Spiegelbilder sind.

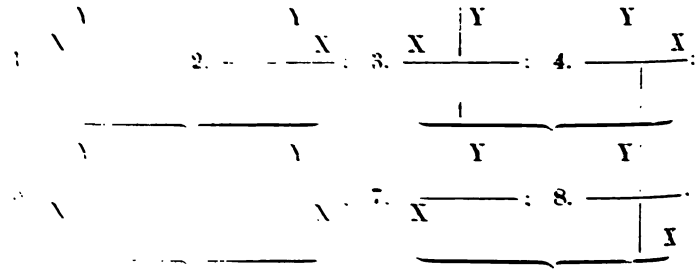


Hierbei gilt dasselbe, was oben (S. 347) für die einkernigen Systeme angegeben wurde. Bei der Vergleichung der verschiedenen Formen auf eine eventuelle Identität muß die Drehung in der Ebene des Papiers um 180° erfolgen; deshalb sind die Formen 1. und 2., welche durch Drehung um 90° zur Deckung gebracht werden können, nicht identisch, sondern Spiegelbilder.

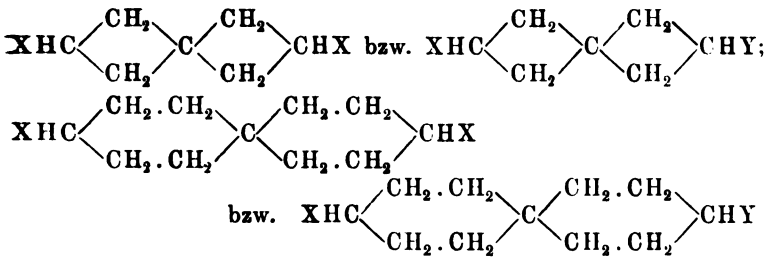
Sind die beiden Substituenten **ungleich**, wie in den Gebilden



so treten, gleichgültig ob die Ringsysteme gleich oder ungleich sind, acht aktive Isomere auf



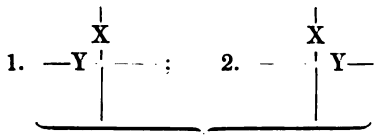
Bei Anwesenheit verschiedener Substituenten zur Gesamtformel tritt eine weitere Vermehrung ein. Bei folgender Stellung der Substituenten in den beiden Systemen von zwei kombinierten Tetra



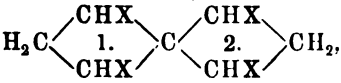
bzw.

bzw.

Würde man das Auftreten inaktiver Formen, im Sinne der cistrans-Isomerie, erwarten. Es treten aber zwei aktive Spiegelbildisomere auf (vgl. S. 340):



Ein Körper vom Typus I., worin vier gleiche Substituenten in den beiden kombinierten Tetramethylenringen symmetrisch zu dem gemeinsamen Kohlenstoffatom enthalten sind,

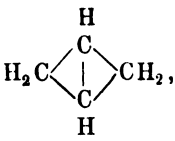
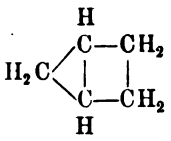
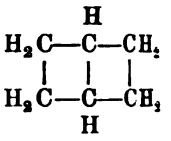


zeigt die Eigentümlichkeit[1]), daß bei der cis-Lage der beiden auf die Ringsysteme 1. und 2. verteilten Substituenten zwei aktive Formen auftreten, bei der trans-Lage nur eine inaktive erzeugt wird. Sonst treten bei der Kombination zweier an einem Kohlenstoffatom vereinigten Ringsysteme fast niemals inaktive Formen auf.

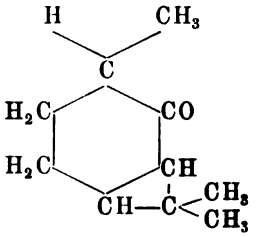
Bei mehrmaliger Substitution steigt die Anzahl der aktiven Formen erheblich.

2. Wenn für die beiden Kerne zwei Ringkohlenstoffatome gemeinsam sind, treten, aus der Anhydrisierbarkeit der beiden Hexahydrophtalsäuren zu schließen (S. 360), wahrscheinlich zwei Fälle ein. Die beiden Ringkerne können entweder 1. ihre konstituierenden Atome in planer Anordnung haben, oder 2. die Ringatome bilden in beiden eine Zickzacklinie; ein dritter Fall, daß der eine Ringkern plan, der zweite verzerrt ist, ist zwar denkbar, aber aus mechanischen Gründen, welche zur Annahme einer möglichst gleichen Spannung in beiden Kernen führen, wenig wahrscheinlich. In betreff der Existenzmöglichkeit der beiden Formen dieser „Ringkernisomerie", welche also ausschließlich auf einer ungleichen geometrischen Lagerung der Kernatome beruht, läßt sich auf Grund der Erfahrung nur allgemein sagen, daß sie bei Ringsystemen mit einer kleineren Anzahl Ringatome, wie bei Doppelringen von Tri- und Tetramethylen, kaum eintritt, z. B.:

[1]) Vgl. Hartwall, Dissertation, Helsingfors 1904, S. 14.



und


Wahrscheinlich sind auch die Kombinationen von Drei- und Vierring mit Fünfringen nur in einer ringkernisomeren Form denkbar; [illegible] scheint daraus hervorzugehen, daß auch bei dem Caron, welches [illegible] den Untersuchungen v. Baeyers[1]) eine Kombination eines Trimethyl[illegible] systems mit einem Hexamethylensystem



darstellt, eine abnorme Isomerie nicht beobachtet worden ist. Bei der letzten Kombination muß die Spannung im Trimethylenringe bestreit sein, den damit vereinigten Hexamethylenring zu verengern, also zur planen Anordnung seiner Ringatome mitwirken.

Wie es dann bei Kombinationen von zwei Fünfringen bzw. einem Fünfring und einem Sechsring der Fall ist, bleibt unentschieden: in ersteren Falle muß bei planer Anordnung der Ringatome die Stabilität unweit größer sein als bei nicht planer. Bei zwei Sechsringen und noch leichter bei zwei Siebenringen können die beiden ringkernisomeren Formen erwartet werden, zumal da, wie erwähnt, die beiden stereomeren Hexahydrophtalsäuren eigene Anhydride bilden können. Überhaupt muß die Bildungsmöglichkeit beider Formen mit zunehmender Gliederzahl steigen, bei kleinerer abnehmen.

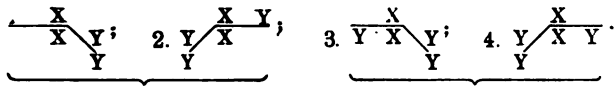
Die nicht plane Anordnung der Ringatome, falls eine solche vorhanden ist, entzieht sich bei den jetzigen Kenntnissen einer allgemeinen sterischen Behandlung. Bei planer Anordnung lassen sich dagegen einige neue Gesichtspunkte gewinnen.

Die einfacheren stereomeren Formen lassen sich durch eine gebrochene Linie darstellen, welche die Schnittlinie zwischen den beiden gegeneinander geneigten Ringebenen und die Ebene des Papiers darstellen. Durch Verlängerung des einen Teiles der gebrochenen Linie könnte ferner eine eventuelle Ungleichheit in der Weite der beiden Ringsysteme angedeutet werden.

So lassen sich die vier möglichen, optisch aktiven Formen des

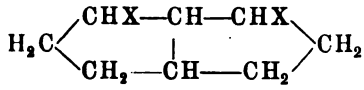
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 6 (1896).

genannten Carons durch folgende Formeln darstellen, worin Y thylgruppen, die beiden Gruppen X den Ketonsauerstoff angeben:

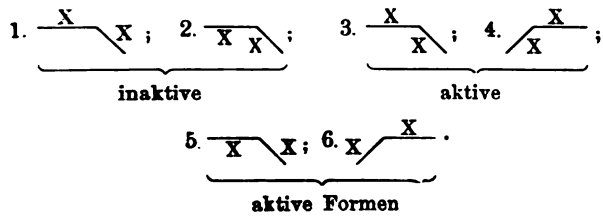


Anwendung derselben Bezeichnung läßt sich vielleicht, ev. unter ung der bei den einfachen Ringsystemen benutzten graphischen , die Anzahl aktiver Formen in beliebigen anderen Fällen dar- , worüber folgende Beispiele gegeben werden mögen:

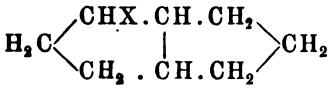
ie Kombination



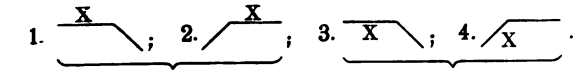
in zwei inaktiven und vier aktiven Formen auftreten:



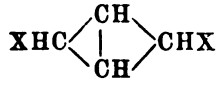
ie Formen 1. und 2. inaktiv sind, geht daraus hervor, daß eine trieebene durch die Formelbilder gelegt werden kann. Ein r von der Struktur



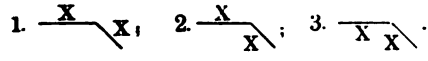
vier aktive Isomere erzeugen:



Bei zweimaliger gleicher Substitution und symmetrischer Lage bstituenten zum Gesamtmolekül, wie in dem Falle



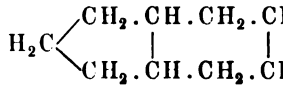
n drei inaktive Formen auftreten:



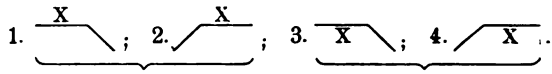
ie Form 2. inaktiv ist, beruht darauf, daß außer der durch die gemeinsamen Kohlenstoffatome gehenden Symmetrieebene noch

eine andere, dagegen wagerecht stehende durch die beiden ... gebundenen Kohlenstoffatome gelegt werden kann; diese liegt in ... Ebene des Papiers und kommt deshalb hier nicht zum Vorschein. ... in diesem Kapitel benutzten Formeln können auch nicht zur Darst... von geometrisch isomeren Formen, deren Moleküle eine Ebene der ... sammengesetzten Symmetrie besitzen, benutzt werden (vgl. S. 343).

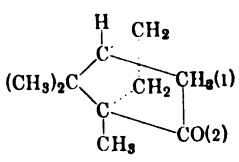
Sind die beiden Ringsysteme ungleich, so treten bei einmal... unsymmetrischer Substitution, wie in einem Gebilde



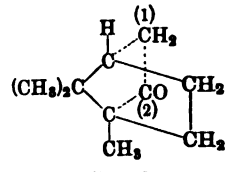
vier aktive Formen auf, in Analogie mit dem oben dargestellten F... des Carons:



3. Wenn zwei Kerne drei Kohlenstoffatome gemeinsam haben, kann man annehmen, daß die Ringatome in drei Ebenen verteilt sind, da dies der geringsten Spannung entspricht[1]). Aus dem Verhalten der beiden Hexahydroisophtalsäuren zu schließen (S. 375), von denen nur die cis-Form ein Anhydrid bildet, tritt bei einem Doppelsystem dieser Art nur eine inaktive Form auf. Dasselbe läßt sich aus dem Auftreten des Camphers, welcher zu dieser Klasse gehört, in nur einer inaktiven Form schließen. Da der Ketonsauerstoff den einen Ring asymmetrisch macht, stellt der inaktive Campher die racemische Verbindung der beiden aktiven Spiegelbildisomeren des d- und l-Camphers dar, welche in folgender Art veranschaulicht werden können:



d-Campher

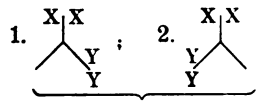


l-Campher

In diesen Formeln sind die drei linksstehenden Ringkohlenstoffatome, von denen das mittlere die beiden Methylgruppen trägt, in der Ebene des Papiers zu denken, die beiden übrigen in zwei anderen gegen diese geneigte Ebenen verlegt. Da die beiden Campher bei der Oxydation in die entsprechenden aktiven, anhydridbildenden Camphersäuren übergehen, so geht daraus hervor, daß die Ringatome, welche zu Carboxylen verwandelt werden, im Sinne obiger Formeln auch in der ursprünglichen Anordnung korrespondieren. — Bei mehrmaliger Substitution treten mehrere Modifikationen auf.

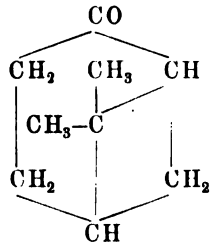
[1]) Vgl. Aschan, Acta Soc. scient. Fennicae, Tom. 21, Nr. 5, S. 123; Fußnote.

Die zur vorliegenden Klasse gehörigen Körper lassen sich in der Ebene durch drei in einem Punkte zusammenlaufende Linien darstellen. Für die beiden aktiven Campher würde man somit folgende Formeln haben:

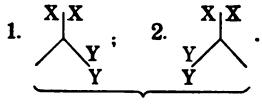


worin X und X die beiden Methylgruppen des Komplexes $>C(CH_3)_2$, und Y den Ketonsauerstoff veranschaulichen.

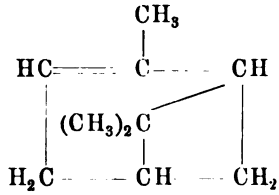
Das Nopinon, welchem nach v. Baeyer[1]) die Konstitution



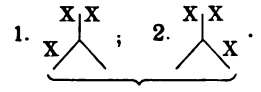
zukommt, läßt sich durch ein ähnliches Schema wie oben für Campher darstellen. Es muß in zwei aktiven Formen auftreten können:



Hierher gehört auch das Pinen, wie es von Wagner[2]) formuliert wird:



Auch dieser Kohlenwasserstoff tritt in zwei aktiven Formen auf:

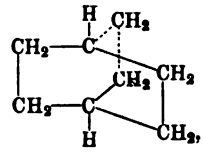


In diesen Formeln bezeichnet X die drei Methylgruppen.

4. Wenn vier Kohlenstoffatome den beiden kondensierten Ringsystemen gemeinsam sind, so sind sämtliche Ringatome eben-

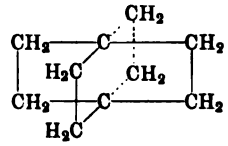
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1928 (1896). — [2]) Vgl. z. B. ibid. 32, 2323 (1899).

falls in drei Ebenen verteilt. Aus dem Umstande zu schließ weder die trans-, noch die cis-Hexahydroterephtalsäure zur An bildung befähigt sind, ist wohl die Entstehung derartiger Syste



mit Schwierigkeiten verbunden, ihre Existenz erscheint sogar Die Isomeren lassen sich in ähnlicher Weise wie im Falle (Campher, Nopinon, Pinen) graphisch darstellen.

Wenn noch ein Ringsystem an die obigen Formen angefü so treten weitere Komplikationen ein. Eine Kombination, z. B. folgende



dürfte indes noch schwieriger darstellbar sein wie die vorheri gliedrige Form.

3. Die Anhydrid- und Laktonbildung bei alicyklischen Si

Wie die aliphatischen Dicarbonsäuren bzw. Polycarbon welche zwei oder drei Kohlenstoffatome zwischen zwei Carboxyl halten, gehen auch alicyklische Carbonsäuren von analoger Kons in Anhydride über. Bei den letzteren, von denen bisher nur die untersucht worden sind, welche die Carboxyle direkt am cyl Kern enthalten, übt die Ringbindung einen ähnlichen Einfluß Anhydrisierbarkeit aus wie bei den Säuren des Fumar-Maleï typus. Im allgemeinen bilden nur diejenigen alicyklischen innere Anhydride, welche die Carboxyle in der cis-Stellung (enthalten. Doch ist die Spannweite des Ringes von unverken Einfluß in dieser Hinsicht, wie aus der folgenden Zusammens ersichtlich ist. Hierbei kommen nur die Säuren in Betracht, zwei Carboxyle in der Stellung 1, 2- und 1, 3- enthalten, da es nicht gelungen ist, 1, 4-Dicarbonsäuren in innere Anhydride u wandeln.

a) Anhydridbildung bei Säuren vom Bernsteinsäuretyp

Zu dieser Klasse werden alle Säuren gerechnet, welch Carboxyle an benachbarten Ringatomen enthalten, also vom Typ

$$\left\{\begin{array}{l} -\mathrm{CH.CO_2H} \\ \quad | \\ -\mathrm{CH.CO_2H} \end{array}\right.$$

imethylenderivate. Die Trimethylen-1,2-dicarbonsäure **137°**), welche von **Conrad** und **Guthzeit**[1]) durch Kohlen**altung** vom 1,1,2-Trimethylentricarbonsäureester dargestellt **die cis-Konfiguration**

$$\begin{array}{c} \mathrm{X\ \ X} \\ \hline \end{array}$$

beständiges Anhydrid (Schmelzp. 57°) liefert. Die isomere **e** (Schmelzp. 175°) erhielten **Buchner**[2]) und v. **Pech**-**n** Form ihres Esters durch Destillation des Pyrazolin**onsäureesters.** Sie ist unzersetzt flüchtig und gibt auch **:zen** mit Acetylchlorid kein Anhydrid. Das Silbersalz geht **im** Erhitzen in das Anhydrid der cis-Säure über. Umgekehrt **etztere** durch Schmelzen mit Kali bei 235 bis 245° in die **e** verwandeln. Der trans-Säure kommt also (vgl. S. 347) **nration**

$$\begin{array}{c} \mathrm{X} \\ \hline \mathrm{X} \end{array}$$

Trimethylen-1,2,3-tricarbonsäure (Schmelzp. 150 bis 153°) **:rst** von **Perkin jun.**[4]) durch Kohlendioxydabspaltung aus **thylen-1,1,2,3-tetracarbonsäure** erhalten. Er glaubte an **eine** Anhydridbildung beobachtet zu haben. Eine isomere **melzp. 220°**) wurde von **Buchner** und **Witter**[5]) in Form **rs** durch Erhitzen von Fumar- und Maleïnsäurediazoessig**lten.** Beim Destillieren oder Erhitzen mit Acetylchlorid gibt **nhydrosäure** (Schmelzp. 189°):

$$\mathrm{HO_2C.HC}\begin{array}{l}\diagup\mathrm{CH.CO}\\ \quad\ |\qquad\ \diagdown\mathrm{O}\\ \diagdown\mathrm{CH.CO}\diagup\end{array}$$

beiden möglichen Stereomeren (vgl. S. 352)

$$1.\ \begin{array}{c}\mathrm{XXX}\\ \hline\end{array}\quad\text{und}\quad 2.\ \begin{array}{c}\mathrm{X\ \ X}\\ \hline \mathrm{X}\end{array},$$

ohl der Säure von Perkin, des niedrigeren Schmelzpunktes e Konfiguration 1., der Säure von Buchner und Witter da- Konfiguration 2. zu. Beide enthalten in der cis-Stellung achbarte Carboxyle und sind deshalb zur Anhydridbildung

---

r. d. deutsch. chem. Ges. 17, 1185 (1884). — [2]) Ibid. 23, 705 (1890). — , 1890 (1894); Buchner und Papendieck, Ann. Chem. Pharm. 1898). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 1652 (1884). — [5]) Ann. rm. 284, 219 (1898).

Durch Kondensation von Diazoessigester mit Zimtsäureester u Destillation des Produktes erhielt Buchner[1]) einen 1-Phenyltrimethyl 2,3-dicarbonsäureester, von dem die zugehörige Säure anhydrisie war. Von den möglichen stereomeren Formen:

1. $\frac{XYX}{\quad}$; 2. $\frac{Y}{X\ X}$; 3. $\frac{XY}{X}$; 4. $\frac{YX}{X}$

kommen, wie Buchner hervorhebt, nur die Formen 1. und 2. der hydridbildung wegen in Betracht; eine Entscheidung zwischen diese konnte nicht getroffen werden.

2. Tetramethylenderivate. Auch die Tetramethy 1,2-dicarbonsäure kommt in zwei geometrisch isomeren Formen (Perkin jun.[2]). Bei Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Te methylen-1,1,2,2-tetracarbonsäure resultiert eine bei 137 bis 1 schmelzende Säure, welche vermittelst Acetylchlorid bei kurzem wärmen in das Anhydrid (Schmelzp. 77°) übergeht. Beim Erhitzen Säure mit konzentrierter Salzsäure auf 190° geht sie in eine isom Säure über (Schmelzp. 131°), die bei kurzem Kochen mit Acetanhyd ein Anhydrid liefert. Dieses geht beim Destillieren in das Anhyd vom Schmelzp. 77° über. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Dru spaltet die Säure allmählich Wasser ab und liefert dabei ebenfalls Anhydrid der Säure vom Schmelzp. 137 bis 138°. Perkin l demnach dieser Säure die cis-, der zweiten die trans-Konfiguration

3. Pentamethylenderivate. Perkin jun.[3]) erhielt du Kohlendioxydabspaltung aus Pentamethylen-1,1,2,2-tetracarbonsä eine 1,2-Dicarbonsäure (Schmelzp. 160°). Bei 100° wirkte Ace chlorid gar nicht ein, aber bei 140° entstand durch das Reagens bei 73° schmelzende Anhydrid der stereomeren Säure (Schmelzp. 14 welche von Acetylchlorid bei 100° glatt in das Anhydrid zurü verwandelt wurde. Letztere Säure wurde daher als cis-Säure, ers als trans-Säure bezeichnet. Konzentrierte Salzsäure führt sie bei in die trans-Säure vollständig über. Spätere Versuche von Haw und Perkin[4]) zeigten, daß es doch möglich ist, das Anhydrid dert Pentamethylen-1,2-dicarbonsäure als öliges Produkt zu erhalten, we bei der Destillation vollständig in das cis-Anhydrid übergeht.

Durch Abspaltung von 3 Mol. Kohlendioxyd aus der P methylenhexacarbonsäure erhielten Perkin jun. und Bottomley Pentamethylen-1,2,4-tricarbonsäure, welche nach folgendem Schem

1. $\frac{XXX}{\quad}$; 2. $\frac{X\ \ X}{X}$; 3. $\frac{XX}{X}$; 4. $\frac{XX}{X}$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 2646 (1888); 25, 1147 (1892). — [2]) 26, 2244 (1893). Journ. Chem. Soc. 65, 582 (1894). — [3]) Ibid. 65 (1894). [4]) Ibid. 65, 978 (1894). — [5]) Proc. roy. Soc. 16, 16 (1899).

in vier Formen, zwei inaktiven und zwei aktiven, bzw. deren racemischen Form auftreten kann. Von diesen drei inaktiven Säuren wurden zwei erhalten, unter denen die eine, welche als die cis-Säure bezeichnet wurde, den Schmelzp. 146 bis 148° hat, die andere als trans-Säure bezeichnete bei 127 bis 130° schmilzt. Erstere liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid die Anhydro-cis-pentamethylentricarbonsäure vom Schmelzpunkt 215 bis 217°, welche mit Wasser die Säure vom Schmelzp. 146 bis 148° zurückbildet. Aus dem hohen Schmelzpunkt des Anhydrids zu schließen, würde der sog. cis-Säure entweder die Form 1. oder 2. zukommen, da die cyklischen Glutarsäuren überhaupt höher schmelzende Anhydride liefern. Welche Konfiguration aber die trans-Säure besitzt, bleibt unentschieden. Allenfalls müßten alle drei Formen anhydrisierbar sein.

4. Hexamethylenderivate. Die Phtalsäure geht, wie v. Baeyer[1]) fand, bei völliger Hydrierung in zwei Hexahydrosäuren über, von denen die eine bei 215°, die andere bei 192° schmilzt. Wie die 1,2-Dicarbonsäuren des Tetramethylens und Pentamethylens liefern beide Säuren Anhydride, die ungleich leicht entstehen und eine verschiedene Stabilität zeigen. Die höher schmelzende Säure ist beim Erhitzen ziemlich beständig; wird sie indes längere Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt, so geht sie in ein bei 32° schmelzendes Anhydrid über, welches indes das Anhydrid der niedriger schmelzenden Säure darstellt, da es beim Kochen mit Wasser in diese übergeht und andererseits beim kurzen Erhitzen der niedriger schmelzenden Säure über den Schmelzpunkt leicht erhalten wird. Das Anhydrid der höher schmelzenden Säure (Schmelzp. 140°) entsteht dagegen bei der Einwirkung von Acetylchlorid in gelinder Wärme. Es ist weniger stabil als das Anhydrid vom Schmelzp. 32°, da es in dieses beim Destillieren übergeht. Ferner geht die niedriger schmelzende Säure beim Erhitzen mit Salzsäure in die höher schmelzende über. Aus diesen Gründen faßte Baeyer die höher schmelzende Säure als die trans-Säure, die zweite als die cis-Säure auf; es existieren demnach folgende Beziehungen zwischen den beiden Säuren:

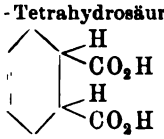
	Schmelzpunkt der Säure Grad	Schmelzpunkt des Anhydrids Grad
trans-Hexahydrophtalsäure	221	140
cis-Hexahydrophtalsäure	192	32

Auch die ungesättigten Säuren, welche bei der Hydrierung der Phtalsäure intermediär entstehen, liefern meistens Anhydride. Von

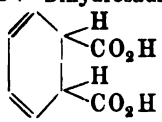
[1]) Ann. Chem. Pharm. 258, 168 (1890); 269, 145 (1892).

denselben sind nur diejenigen von größerem Interesse, welche sowohl in der cis- wie in der trans-Form auftreten können, die also zwei Gruppen $>CH.CO_2H$ enthalten, nämlich die Δ^4-Tetrahydro- und $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäuren (Δ^3-Tetrahydrophtalsäure ist unbekannt):

Δ^4-Tetrahydrosäure



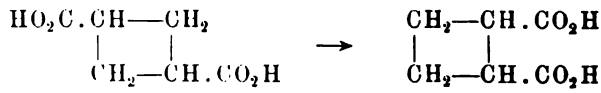
$\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure



Diese beiden Säuren kommen sowohl in der cis- wie in der trans-Form vor. Auffallenderweise bildet die trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure kein eigenes Anhydrid, sondern liefert schon beim Kochen mit Acetanhydrid das Anhydrid der cis-Form. Dagegen sind die Anhydride der beiden stereomeren Δ^4-Tetrahydrosäuren darstellbar. Die trans-Form (Schmelzp. 218°) geht erst beim längeren Kochen mit Acetylchlorid in das Anhydrid (Schmelzp. 140°) über. Beim Erhitzen auf 210 bis 220° wird letzteres in das bei 73 bis 74° schmelzende Anhydrid der cis-Säure verwandelt, welche bei 174° schmilzt und schon bei gewöhnlicher Temperatur von Acetylchlorid anhydrisiert wird. Auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid während $^1/_4$ Stunde läßt sich die trans-Form in das Anhydrid der cis-Form überführen.

b) Säuren des Glutarsäuretypus.

1. Tetramethylenderivate. Vom Trimethylen sind keine Säuren dieser Form denkbar. In der Tetramethylenreihe kennt man eine Säure, welcher die Konstitution 1,3 beigelegt worden ist, nämlich die von Markownikow und Krestownikow[1]) beschriebene sog. Tetrylendicarbonsäure (Schmelzp. 171°), deren Äthylester durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Chlorpropionsäureester entsteht. Diese Säure liefert kein eigenes Anhydrid[2]), sondern ein gemischtes, $C_4H_6(CO_2.C_2H_3O)_2$, welches bei der Destillation das einfache Anhydrid (Schmelzp. 49 bis 50°) der stereomeren Säure liefert, die bei 138 bis 139° schmilzt. Markownikow faßte diese Umlagerung als eine strukturelle Umlagerung im Sinne des Schemas:

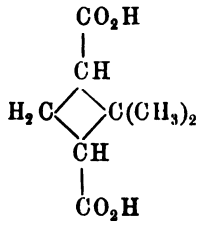


auf, was von vornherein unwahrscheinlich ist. Eine spätere Arbeit von Perkin jun. und Haworth[3]) entschied in der Tat hierüber in anderem Sinne. Die genannten Forscher zeigten, daß bei der Einwirkung

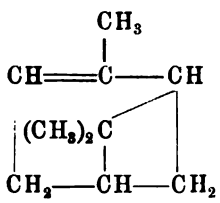
[1]) Ann. Chem. Pharm. 208, 333 (1881). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1890, 1, 279. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, Ref., 432 (1890). — [3]) Chem. Centralbl, 1898, II, 29.

von Natriumäthylat auf α-Chlorpropionsäureester neben dem früher beschriebenen trans-Tetramethylen-1,3-dicarbonsäureester auch der Ester der cis-Säure (Schmelzp. 135 bis 136°) entsteht; letztere wurde aus der Mutterlauge der trans-Säure gewonnen. Von Interesse ist, daß, während die cis-Säure durch Acetylchlorid leicht in ihr Anhydrid (Schmelzp. 50 bis 51°) übergeht, Essigsäureanhydrid auf die trans-Säure unter Bildung eines syrupösen Doppelanhydrids mit Essigsäure einwirkt (vgl. unten bei der Camphersäure).

Norpinsäure. In Anbetracht des Verhaltens der 1,3-Tetramethylendicarbonsäure ist es auffallend, daß ihr Homologes, die Norpinsäure v. Baeyers[1]) oder 2,2-Dimethyltetramethylen-1,3-dicarbonsäure:



kein Anhydrid bildet. Da sie durch Abbau des bicyklischen Pinens



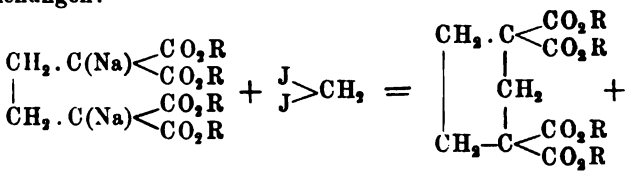
entsteht, so könnte man erwarten, daß sie die cis-Säure darstellen würde und anhydrisierbar wäre, was den Erfahrungen v. Baeyers widerspricht. Vielleicht stellt sie doch die trans-Form dar, welche statt der cis-Form während ihrer mehrere Oxydationsvorgänge hindurch verlaufenden Darstellung entstanden wäre. Erst nach der Darstellung der zweiten stereomeren Form, was wohl vermittelst Salzsäure bei höherer Temperatur gelingen wird, kann dieser auffallende Unterschied erklärt werden.

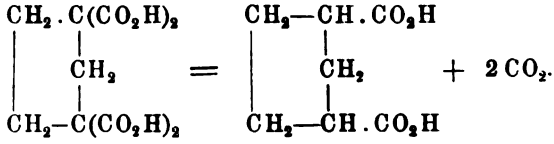
2. Pentamethylenderivate. Von 1,3-Dicarbonsäuren dieser Reihe sind bekannt und auf die Anhydrisierbarkeit untersucht: die Pentamethylen-1,3-dicarbonsäure, die 2,2-Dimethylpentamethylen-1,3-dicarbonsäure oder Apocamphersäure und die 1,2,2-Trimethylpentamethylen-1,3-dicarbonsäure oder Camphersäure.

Die Pentamethylen-1,3-dicarbonsäure, welche die Stammsubstanz der Camphersäure darstellt, wurde von Pospischill[2]) in J. Wislicenus' Laboratorium dargestellt, und zwar durch Einwirkung

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 326, 1910 (1896). — [2]) Ibid. **31**, 1950 (1898).

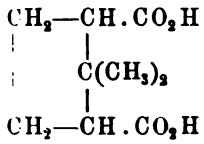
von Methylenjodid auf Dinatriumbutantetracarbonsäureester, gemäß Gleichungen:





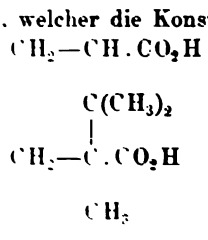
Die bei der letzten Reaktion resultierende Säure wurde durch K mit Essigsäureanhydrid in ein Anhydrid (Schmelzp. 160 bis 1(übergeführt, welches mit Wasser die entsprechende cis-Säure (Sch punkt 120 bis 121,5°) lieferte. Beim längeren Schmelzen bei oder Erhitzen mit Salzsäure auf dieselbe Temperatur geht sie tei in die bei 87 bis 88,5° schmelzende trans-Säure über, welche ihre kein eigenes Anhydrid bildet, sondern beim längeren Kochen mit säureanhydrid allmählich in das Anhydrid der cis-Säure übergeht

Die 2,2-Dimethylpentamethylen-1.3-dicarbonsäure Apocamphersäure



ist von Marsh und Gardner[1]) aus Camphen und von Wall aus Fenchocamphoron durch Oxydation, sowie von Komppa[2]) thetisch dargestellt worden. Sie tritt in zwei stereomeren F auf, welche sich vermittelst Acetylchlorid trennen lassen, welch eine, die cis-Form (Schmelzp. 203 bis 204°), in das Anhydrid (Sch punkt 174 bis 175°) überführt, während die trans-Form (Schmelzp bis 191°) unangegriffen bleibt. Ob die letztere Säure ein ei Anhydrid bildet, scheint nicht untersucht zu sein.

Die Camphersäure, welcher die Konstitution



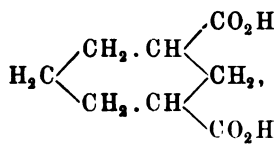
[1]) [illegible] 69, [illegible] (1896). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 30([illegible] 315, [illegible] [illegible] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2472 (19

st, ist das am besten untersuchte cyklische Glutarsäurederivat[1]) etet deshalb besonderes Interesse, weil von ihr alle theoretisch hbaren Formen bekannt sind. Der gewöhnlichen d-Campher- Schmelzp. 187°) und der aus l-Campher durch Oxydation ent- en l-Camphersäure (Schmelzp. 187°), sowie der daraus durch ierung erhaltenen r-Camphersäure (Schmelzp. 202 bis 203°) die cis-Konfiguration zu. Sie bilden schon durch Einwirkung etylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur Anhydride (Schmelz- 220 bis 221°); die aus diesen Säuren durch Erhitzen mit Eis- nd Salzsäure erhaltenen trans-Säuren, l- und d-Isocamphersäure lzp. 171 bis 172°), bzw. ihre racemische Form (Schmelzp. 191°), dagegen keine eigenen Anhydride. Mit Essigsäureanhydrid ent- aus letzteren harzartige Doppelanhydride mit Essigsäure. Beim n für sich gehen sie aber in die Anhydride der entsprechenden phersäuren über.

Hexamethylenderivate. Durch Einwirkung von Methylen- uf die Dinatriumverbindung des Pentantetracarbonsäureesters Perkin jun.[2]) Hexamethylen-1,1,3,3-tetracarbonsäureester:

$$\begin{matrix} H_2 . C(Na)(CO_2R)_2 \\ H_2 . C(Na)(CO_2R)_2 \end{matrix} + J_2CH_2 = H_2C\begin{matrix} CH_2 . C(CO_2R)_2 \\ CH_2 . C(CO_2R)_2 \end{matrix}CH_2 + 2\,NaJ.$$

sprechende Säure spaltete über 200° 2 Mol. Kohlendioxyd ab ferte ein Gemisch der beiden stereomeren Hexamethylen-1,3- nsäuren



vermittelst der Calciumsalze in eine bei 161 bis 163° schmelzende, r lösliche und eine bei 118 bis 120° schmelzende, leichter lös- ure übergeführt wurde. Bei Behandlung der Säuren mit Acetyl- entsteht ein und dasselbe Anhydrid vom Schmelzp. 187 bis 189°, beim Verseifen die höher schmelzende und daher cis-Säure Durch Hydrierung der Isophtalsäure erhielt Villiger[3]) ein ge der beiden Säuren, die sich in jeder Hinsicht wie die durch e erhaltenen Hexamethylen-1,3-dicarbonsäuren von Perkin jun. en.

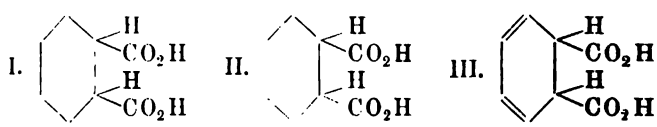
Aschan, Acta. Soc. scient. Fenn. 21, Nr. 5, S. 1 bis 227 (1895). Ann. Pharm. 316, 196 (1901). — [2]) Journ. chem. Soc. 59, 798 (1891). — [3]) Chem. Pharm. 276, 255 (1893).

c) Allgemeine Schlußfolgerungen.

Anläßlich seiner Untersuchungen über die hydrierten Phtalsäu... führt v. Baeyer[1]) den Umstand, daß sowohl die cis- wie die tra... Hexahydrophtalsäure Anhydride geben, während von den ebenf... geometrisch isomeren Äthylendicarbonsäuren, der Fumarsäure und d... Maleïnsäure, dies nur die letztere tut, auf räumliche Verhältnisse zurück... Die Richtungen der Valenzen, welche die Carboxyle in der Fumarsäu... binden, bilden nämlich miteinander einen Winkel von 180°, währ... dieser Winkel bei der trans-Hexahydrophtalsäure, wo die beiden i... Betracht kommenden Kohlenstoffatome nahezu in der ursprünglichen Richtung der Valenzen miteinander verbunden sind, nur wenig mehr als 109° beträgt. Aus dem gesagten schließt er weiter für die trans-Trimethylen-, trans-1,2-Tetramethylendicarbonsäure, deren Carboxyle mehr abgelenkt sind, sowie für die trans-1,2-Pentamethylendicarbonsäure, bei welcher die betreffenden Valenzrichtungen auch nur etwa über 109° auseinander liegen, betreffend der Anhydrisierbarkeit folgendes. Die trans-Trimethylendicarbonsäure wäre nicht imstande, ein Anhydrid zu bilden, während die trans-1,2-Pentamethylendicarbonsäure ebenso geneigt zur Anhydridbildung sein müßte, wie die trans-Hexahydrophtalsäure. Das Verhalten der trans-1,2-Tetramethylendicarbonsäure bleibe dagegen zweifelhaft.

Wie aus der oben gegebenen Zusammenstellung hervorgeht, sind diese Ansichten v. Baeyers bei den Säuren des Bernsteinsäuretypus bewahrheitet worden. Die Trimethylendicarbonsäuren des trans-Typus geben keine Anhydride, wogegen die trans-Tetramethylendicarbonsäuren und die trans-1,2-Pentamethylendicarbonsäuren in Übereinstimmung mit den trans-Hexamethylen-1,2-dicarbonsäuren anhydrisierbar sind. Wie schon mehrmals betont, herrscht indes im Molekül aller Anhydride der trans-Säuren, auf Grund der räumlichen Verhältnisse, eine größere Spannung als in den gleichen Verbindungen der cis-Reihe, da erstere ohne Ausnahme mehr oder weniger leicht in die cis-Anhydride übergehen bzw. schwieriger gebildet werden.

Die Wirkung der Doppelbindungen auf die Weite des Ringes ergibt sich interessanter Weise bei dem Vergleich der trans-Formen der Hexahydrophtalsäure (I.), der Δ^4-Tetrahydrophtalsäure (II.) und der $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure (III.):



Die Doppelbindungen sind bestrebt, den Ring zusammenzudrücken. Zwei Äthylenbindungen machen die trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure mit der

[1]) Ann. Chem. Pharm. 258, 178 (1890).

-1, 2-dicarbonsäure vergleichbar, indem jene kein eigenes ildet, sondern schon beim Kochen mit Acetanhydrid in das ler cis-Säure übergeht. Die trans-Tetrahydrophtalsäure gen ein eigenes Anhydrid, weshalb die Ringweite durch eine ndung nicht so weit affiziert worden ist, daß die Anhydrid- bleibt.

ie alicyklischen Säuren des Glutarsäuretypus betrifft, die Regel aufstellen, daß die cis-Säuren Anhydride bilden, e trans-Säuren dies nicht tun. Dies bestätigt sich durch- den bekannten Tetra-, Penta- und Hexamethylendicarbon- ie aus dem Verhalten der 1,3-Tetramethylendicarbonsäure mphersäuren hervorgeht, gehen die trans-Säuren bei der von Acetanhydrid in nicht kristallisierbare gemischte wahrscheinlich vom Typus $C_nH_{2n-2}(CO.O.CO.CH_3)_2$, e aber beim Erhitzen die einfachen cis-Anhydride,

$$C_nH_{2n-2}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O,$$

ig auf die physikalischen Eigenschaften der beiden stereo- ien der alicyklischen Dicarbonsäuren und deren Anhydride usammenstellung, wie schon S. 372 hervorgehoben, folgende chlüsse. Die cis-Säuren sind im Allgemeinen in Wasser ich wie die trans-Säuren. Von dem Bernsteinsäuretypus ne niedriger als diese, wogegen die 1,3-Säuren das umgekehrte Anhydride der 1,2-Säuren schmelzen niedriger als die freien die trans-Anhydride höher als die cis-Anhydride. Bei den zeigen dagegen die Anhydride einen höheren Schmelzpunkt ehörigen cis-Säuren, mit Ausnahme der Apocamphersäure, drid im Gegensatz zu dem sowohl niedrigeren wie höheren auffallender Weise niedriger schmilzt.

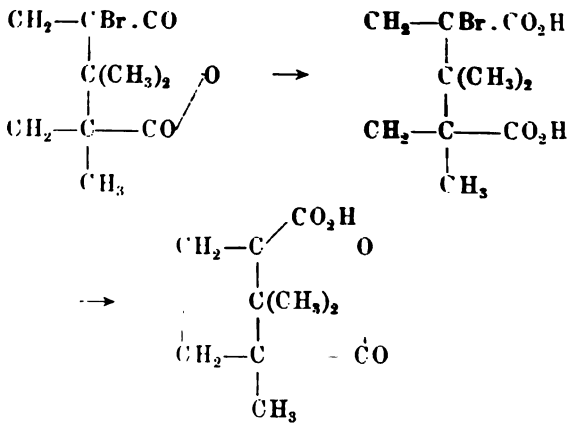
ig auf die Festigkeit des Anhydridringes sind ausführlichere e Untersuchungen in bezug auf die Anhydride der Säuren insäure- und Glutarsäuretypus nicht ausgeführt worden. Es aus dem bekannt gewordenen hervorzugehen, daß die der cyklischen Glutarsäuren schwerer aufspaltbar als die len Bernsteinsäuren wären. Das Anhydrid der cis-Campher- ich aus kochendem Wasser umkristallisieren und geht erst ndiger Einwirkung von Wasser, bei Siedetemperatur, in die ; auch beim Kochen mit Soda verläuft die Einwirkung nur in weiteres Beispiel für die verhältnismäßig leichte Anhydrid- ert das Bromcamphersäureanhydrid, welches statt der ent- Säure bei der Einwirkung von Wasser auf das zugehörige steht (Aschan). Weitere systematische Untersuchungen insicht wären zur Klärung der Spannungsverhältnisse in Systemen (vgl. S. 360) sehr erwünscht.

Im großen und ganzen zeigen die alicyklischen Dicarbonsäur bezug auf die Anhydridbildung mit den ähnlich konstituierte phatischen Säuren der Bernsteinsäure- und Glutarsäurereihe eine größere Ähnlichkeit, als man bei der strukturellen Verschiedenhei aussetzen konnte[1].

d) Laktonbildung.

Die Wasserabspaltung bei den alicyklischen Oxysäuren, welc Laktonbildung führt, ist nur wenig untersucht worden. Wo le beobachtet worden ist, findet sie meistens unter Bromwasserstoffabsp zwischen dem Carboxylwasserstoffe und einem γ-ständigen Brom statt. Immerhin ist aus den bekannten Fällen ersichtlich, daß, sterische Hindernisse nicht vorhanden sind, die Laktonbildung schwieriger wie in der aliphatischen Reihe vor sich geht.

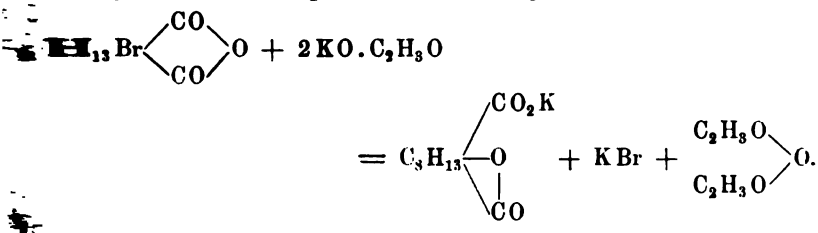
Die älteste diesbezügliche Beobachtung ist die von Wrec zuerst beobachtete, überaus leicht erfolgende Bildung von Cam säure aus dem Bromcamphersäureanhydrid. Wenn dieses mit W oder Basen gekocht wird, geht die intermediär gebildete, leicht änderliche α-Bromcamphersäure in Camphansäure über:



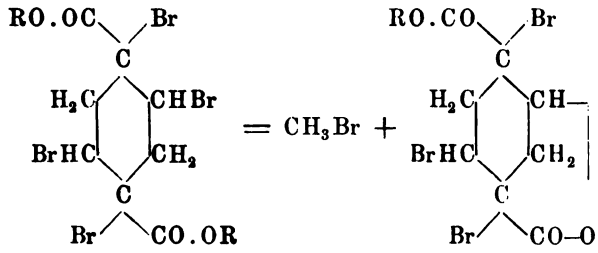
Mit Ammoniak entsteht das Amid, mit Aminen die substituierten. der Camphansäure (Auwers und Schnell[3]). Die Neigung zu dung des Laktonringes tritt hier besonders deutlich hervor. genannten Forscher fanden, daß in dem bei der Aufspaltung des. entstehenden Oxysäureamid die Laktonbildung schon beim Einda der wasserigen Lösung, bei dem Oxysäureanilid schon beim Eindu einer Benzollösung im Wasserbade erfolgt. Dasselbe erhellt au

[1]) Vgl. hierüber v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **269**, 164 (189 [2]) Bd. **163**, 330 (1872). [3]) Auwers und Schnell, Ber. d. deutsch. Ge. **26**, 1[illegible]. Vgl. auch Rupe und Maull, ibid. **26**, 1200 (1893).

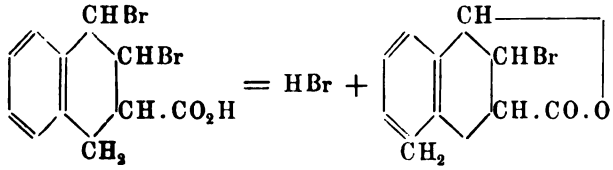
[illegible]achtung Aschans[1]), daß Bromcamphersäureanhydrid, mit Kalium[illegible]t geschmolzen, Camphansäure und Essigsäureanhydrid bildet:



In der Hexahydroterephtalsäurereihe hat v. Baeyer[2]) Laktonbildung bei dem Methylester der 1,2,4,5-Tetrabromhexahydroterephtalsäure beobachtet, welcher Methylbromid unter Bildung eines Tribromlactonesters abgibt:

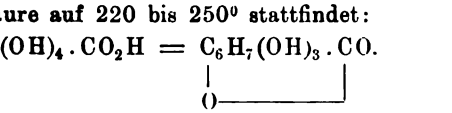


Ebenso liefert das Dibromid der Δ^3-Dihydro-β-naphtoësäure beim Schütteln mit Soda ein bromiertes Lakton (Baeyer[3]):



Das Dibromid der Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure, welches beständig und gut charakterisiert ist, geht beim Erwärmen mit Sodalösung leicht in das entsprechende Bromlakton über (Aschan[4]).

Als eine Laktonbildung ist wahrscheinlich auch die von Hesse[5]) beobachtete Bildung des Chinids aus Chinasäure zu betrachten, welche beim Erhitzen der Säure auf 220 bis 250° stattfindet:

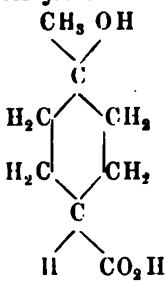


Dabei findet zugleich eine Inaktivierung der Säure statt, da das Chinid von Basen zu inaktiver Chinasäure aufgespalten wird.

---

[1]) Nach unveröffentlichen Versuchen. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 156 (1888); **258**, 30 (1890). — [3]) Ibid. **266**, 190 (1891). — [4]) Ibid. **271**, 249 (1892). — [5]) Ibid. **110**, 335 (1859).

Die H-xahydro-1-oxy-4-toluylsäure:



welche eine δ-Oxysäure ist, geht nach Stephan und Helle[1]) bei Destillation unter gewöhnlichem Druck in sein Lakton über, wel gegen Sodalösung beständig ist. Ähnlich gehen zwei von Lees Perkin[2]) als δ-Oxy-Hexahydroxylylsäuren aufgefaßte Körper d Destillation in Laktone über.

Leider ist die Laktonbildung bei den γ- und δ-Oxysäuren der cyklischen Reihe sonst wegen Mangel an geeignetem Material fast nicht untersucht worden, ebensowenig wie bei den βγ- und γδ- gesättigten Säuren, welche, wie die ähnlich konstituierten aliphatis Säuren, durch Kochen mit verdünnten Säuren in Laktone überg müßten.

4. Die Umlagerung der stereomeren Formen ineinander.

Nach van't Hoff[3]) „bilden die Verbindungen mit einem as metrischen Kohlenstoff bei Erhitzung ein inaktives Gemenge, das stabilen Gleichgewicht entspricht".

„Die Verbindungen mit zwei oder mehreren asymmetrischen At verhalten sich anders. Offenbar entspricht auch hier das inak Gemenge dem sich schließlich einstellenden Gleichgewichte, nur w dieser Endzustand in zwei Phasen erreicht, da im allgemeinen d der beiden asymmetrischen Gruppierungen eine Umwandlung gr größerer Geschwindigkeit entspricht. Letztere wird sich mithin u Umständen vollziehen, unter denen die andere Gruppierung noch verändert bleibt."

„Geht man daher von der Verbindung + A + B aus, so w man zunächst ein Gemenge von + A + B und + A — B erhalt

„Die Mengen der in der ersten Phase gebildeten Produkte mü keineswegs die gleichen sein, da die beiden Moleküle, die in ih Struktur keine Spiegelbilder voneinander sind, im allgemeinen v verschiedene Stabilität aufweisen. Es ist daher nicht befremdend, d bei der [illegible] Umwandlung fast die gesamte Menge einer [illegible]

[illegible] 35, 2153 (1902). — [2]) Journ. C[illegible] — [3]) Lagerung der Atome im Raume, 2. A[illegible]

A + B in + A — B überzugehen beginnt, vielleicht unter
ge des Drehungszeichens."

in der alicyklischen Reihe sind Umlagerungen dieser Art
worden. Das in Finnland gesammelte Harz von *Pinus*
rechtsdrehendes Pinen, welches, mit Wasserdämpfen aus
abgeschieden, ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_j = + 17{,}3^0$
gegen wird ein viel niedrigeres Drehungsvermögen, bis auf
demselben Australen beobachtet, wenn es aus dem Terpentinöl
en wird, welches man aus dem durch trockene Destillation
ichen Wurzeln gewonnenen Teer erhält. Wahrscheinlich er-
ere Temperatur diese partielle Racemisierung[1]). Ebenso wird
nach Wallach[2]) sowohl durch Temperaturerhöhung wie unter
asse von Säuren in die inaktive Form, Dipenten, verwandelt.
wird das Sylvestren sogar beim Erhitzen auf 250° zwar
ert, aber nicht inaktiviert (Wallach[3]). Bei Menthol hat
an[4]) eine geringe Drehungsabnahme bei der Einwirkung ver-
chwefelsäure in der Siedesitze beobachtet, während l-Menthon
uren und Basen zu d-Menthon invertiert wird. Letzteres wird
durch die gleiche Behandlung in l-Menthon zurückverwandelt,
eine Tendenz zur Bildung eines inaktiven Produktes vor-
t. Auch beim Aufbewahren, beim Erhitzen für sich und mit
ritt die Umlagerung ein. Nach Flawitzsky[5]) sinkt die
Aktivität des l-Terpineols in der Lösung in alkoholischer
ture rasch und kann zuletzt ganz verschwinden; ob dies unter
ller Veränderung stattfindet, wird nicht angegeben. Nach
von Montgolfier[6]) und Haller[7]) läßt sich das durch
des Camphers erhaltene Gemisch von zwei Borneolen beim
r sich oder mit Natrium unter Eliminierung der einen, labilen
on in die zweite, stabile, umwandeln. Auch durch Erhitzen
insäure auf 275° wird die labile l-Modifikation zerstört[8]).
bleibt das Drehungsvermögen des Camphers unverändert,
ihn wiederholt destilliert, mit Wasser oder Eisessig auf 230
rhitzt, mit Natriumalkoholat auf dem Wasserbade kocht, oder
elsäure löst (Beckmann[9]).

β-Bromcampher geht bei der Destillation unter gewöhnlichem
ndep. 265°) in den stabilen α-Bromcampher über (Marsh[10]).
Bromieren von α-Bromcampher entstehende α-Dibromcampher
ch beim Erhitzen auf 120° in einer Bromwasserstoffatmosphäre

---

chan, Privatmitteilung. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **227**, 297
[3]) Ibid. **239**, 28 (1887). — [4]) Ibid. **250**, 333, 358 (1889). — [5]) Ber.
chem. Ges. **12**, 2355 (1879). — [6]) Dissert. Paris (1878). — [7]) Compt.
229 (1887). — [8]) Montgolfier, Ann. chim. phys. [5] **14**, 38
) Ann. Chem. Pharm. **250**, 353 (1889). — [10]) Journ. chem. Soc.
0); **59**, 968 (1891).

in den isomeren β-Dibromcampher um (Swarts[1]). Nach Beckm
und Pleißner[2]) zeigt das Pugelon beim Behandeln mit konzentri
Schwefelsäure oder Destillieren im Wasserdampfstrom eine Ab
der Drehung.

Die gegebenen Beispiele zeigen, daß viele optisch aktive alicycli
Stoffe mehr oder weniger leicht eine sterische Umwandlung erl
Weit besser studiert ist diese Erscheinung bei den Dicarboxylderiv
bei denen eine Möglichkeit zur Bestimmung der Konfiguration bei
verschiedenen Formen vorhanden ist. In einigen Fällen konnte
Umwandlung sogar quantitativ verfolgt werden, doch kennt
diese wichtige Erscheinung, welche besser als viele andere Reakti
einen Einblick in die Atommechanik zuläßt, von diesem Gesichtspu
noch wenig. Weitere Untersuchungen wären sehr erwünscht.

v. Baeyer war auch hier der erste, welcher diese sterische Umw
lung nachwies, indem er 1868 den Übergang der Hydromellitsäure in
Isohydromellitsäure beschrieb[3]), die schon beim Aufbewahren. leich
bei dreistündigem Erhitzen mit starker Salzsäure auf 1
erfolgt. Die Rückverwandlung in Hydromellitsäure scheint nicht
zufinden, da v. Baeyer angibt, daß die Isohydrosäure selbst b
Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 300° unverändert bleibt.

Die Methode v. Baeyers ist seitdem oft zur Hervorbring
sterischer Umlagerungen bei Polymethylendicarbonsäuren ben
worden. Wreden[4]) erhielt bei der Behandlung von d-Campher
mit verdünnter Chlor- und Jodwasserstoffsäure bei 140 bis 160°
sogenannte Mesocamphersäure, welche nach Jungfleisch[5]) auch b
Erhitzen mit Wasser auf 180 bei 220° oder nach Friedel[6]) sow
aus d-Camphersäure wie aus l-Isocamphersäure bei längerer Einwirk
von wenig Wasser bei 180 bis 190° entsteht. Diese Mesocampher
säure hat sich, wie weiter unten erörtert wird, als ein mechanisch
Gemenge wechselnder Mengen von d-Camphersäure und l-Isocampher
säure gezeigt. Später benutzte v. Baeyer seine Methode bei der U
lagerung der von ihm dargestellten Hexamethylendicarbonsäure
Diesen Arbeiten schließen sich später mehrere von Perkin jun. u
seiner Schüler, sowie u. a. eine Untersuchung über die Umlagerung d
vier aktiven Camphersäuren ineinander von Aschan an, welcher d
Erscheinung auch in quantitativer Hinsicht verfolgte.

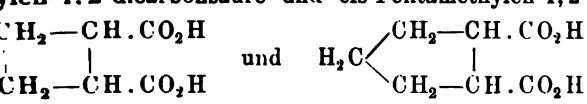
Wir beginnen mit den erwähnten Arbeiten v. Baeyers. Derse
fand[7]), daß die cis-Hexahydroterephtalsäure bei dreistündigem Erhitz
mit Salzsäure auf 180° in die trans-Säure übergeht, und zwar schei
soviel aus dem Mitgeteilten hervorgeht, die Umlagerung vollständig

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 2135 (1882). — [2]) Ann. Chem. Phar
262, 37 (1891). — [3]) Ber. d. deutsch. chem Ges. 1, 118 (1868); Ann. Ch
Pharm., Suppl., 7, 15, 43 (1870). — [4]) Ibid. 163, 328 (1872). — [5]) Ber.
deutsch. chem. Ges. 6, 680 (1873). — [6]) Compt. rend. 108, 982 (1889).
[7]) Ann. Chem. Pharm. 245, 173 (1888).

ürde also eine umgekehrte Verwandlung der trans- in die cis- ıt möglich sein. Dagegen ist letztere durch Bromierung der e durchführbar. Die trans-Säure nimmt hierbei in den beiden en je ein Bromatom auf, die gebildete Dibromhexahydrotere- ist aber ein Gemenge der cis- und trans-Form, welches bei ktion ein Gemenge der cis- und trans-Hexahydroterephtal- fert. v. Baeyer drückt diese wichtige Tatsache, welche eben- er für die Isomerisierung anderer Dicarbonsäuren benutzt t, in dem Satze aus, daß durch eine jede Substitution, an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom vor- en wird, die eine Form in die andere, immer aber Teil, übergeführt wird. Er wies durch besondere Ver- h, daß chemische Veränderungen, welche an einem anderen ffatom vor sich gehen, keine Änderung der geometrischen er jedenfalls nur in sehr geringem Maße bewirken[1]).

h die cis-Hexahydrophtalsäure geht beim Erhitzen mit kon- r Salzsäure auf 180° in die trans-Säure über (v. Baeyer[2]). rt läßt sich die letztere mittels ihres Anhydrids, welches itzen in das Anhydrid der cis-Säure verwandelt wird, in die re überführen. Diese Umwandlung, welche bekanntlich n der aliphatischen Reihe, bei der Fumarsäure, beobachtet ist, stellt die dritte allgemeine Methode zur Um- ng einer stereomeren Form, der cis-Säure in die , die trans-Säure, dar.

ch den Untersuchungen von Perkin jun. gehen ferner die cis- ethylen-1.2-dicarbonsäure und cis-Pentamethylen-1,2-dicarbon-



rhitzen mit starker Salzsäure auf 190° bzw. 180° in ihre Isomeren

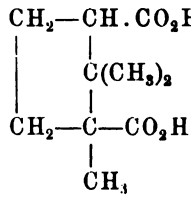
ie erste Umlagerungsmethode, welche also auf der Anwendung onzentrierter Salzsäure unter Druck und bei erhöhter Temperatur t, scheint demnach eine vollständige Umlagerung der cis-1,2-Di- nsäuren der alicyklischen Reihe in die trans-Form herbeizuführen. des keine genaueren Versuche in der entgegengesetzten Richtung, nter Anwendung der trans-Säuren als Ausgangsmaterial, vorliegen, ahrscheinlich das Ergebnis vorläufig so zu deuten, daß unter endung der 1,2-Dicarbonsäuren die trans-Form in überwiegender Menge entsteht. Die letztere wäre bei weitem stabiler wie die cis-Form.

Bei den 1,3-Dicarbonsäuren wird der Umlagerungsprozeß ich umkehrbar; sowohl von der cis- wie von der trans-Form aus-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 134 (1888). — [2]) Ibid. **258**, 218 (1890). urn. Chem. Soc. **65**, 585 ff. (1894).

gehend, bildet sich ein Gemenge der beiden Formen in [illegible] weisbaren Mengen, d. h. beide besitzen annähernd die gl[illegible] Stabilität. So fand Perkin jun.[1]), welcher die 1,3-Hexamet[illegible] dicarbonsäure (Hexahydroisophtalsäure) synthetisch erhielt, da[illegible] beiden Stereomeren dieser Säure, welche die cis- und trans-Fo[illegible] darstellen, durch konzentrierte Salzsäure nur zum Teil ineinander [illegible] geführt werden, und zwar ist das Reaktionsgemisch, gleichgültig [illegible] welcher Form man ausgeht, anscheinend ein Gemisch annähernd gl[illegible] Teile der beiden Isomeren. Villiger, welcher diese Umlagerung [illegible] den von ihm durch Hydrierung der Isophtalsäure erhaltenen st[illegible] meren Formen studierte, konnte die Beobachtung Perkins bestät[illegible] und fand, daß bei vierstündigem Erhitzen ein Gemenge der be[illegible] Formen entstand, worin die cis-Säure vorherrschend war[2]).

Ähnlich verhalten sich nach den Untersuchungen Aschans[3]) [illegible] aktiven Camphersäuren, welche nach ihrer Konstitution



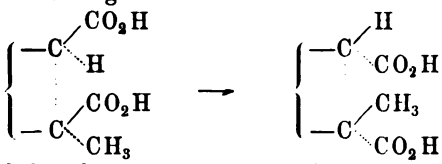
1,3-Dicarbonsäuren des Pentamethylens darstellen. Wegen der Schwerlöslichkeit der Camphersäuren wurde die Umlagerung durch eine Mischung von gleichen Teilen Eisessig und Salzsäure (spez. Gew. 1.12) und Erhitzen während 8 bis 10 Stunden auf 180° bewirkt. In dem Reaktionsgemisch wurden die Komponenten in der Weise quantitativ bestimmt, daß man das erhaltene getrocknete Säuregemenge mit Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur digerierte, wobei die cis-Säure anhydrisiert wurde, die trans-Säure aber unverändert blieb. Nach Verjagen des Acetylchlorids und der Essigsäure wurde mit kalter Sodalösung behandelt, welche die trans-Säure aufnahm, während das cis-Anhydrid unaufgelöst blieb.

Die Methode wurde auf alle vier aktiven Camphersäuren angewandt. Alle zeigten ein übereinstimmendes Verhalten, indem jede Säure der cis-Reihe (Camphersäurereihe) in diejenige Säure der trans-Reihe (Isocamphersäurereihe) überging, welche das entgegengesetzte Drehungsvermögen besitzt, und umgekehrt die trans-Säuren in die cis-Säuren. Die Umwandlung ist aber niemals eine vollständige, sondern bleibt stehen, wenn die Hälfte umgewandelt worden ist; etwaige Ungenauigkeiten sind anscheinend auf unvermeidliche Versuchsfehler zurückzuführen. Es lagern sich also die Säuren in folgender Weise um:

[1]) Journ. Chem. Soc. 59, 798 (1891). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 276, 262 (1893). — [3]) Acta. Soc. scient. Fenn. 21, Nr. 5, S. 100 (1895); Ann. Chem. Pharm. 316, 217 (1901).

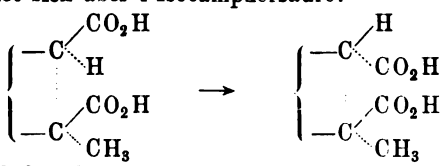
d-Camphersäure	liefert etwa	50	Proz.	l-Isocamphersäure,
l-Camphersäure	„ „	50	„	d-Isocamphersäure,
d-Isocamphersäure	„ „	50	„	l-Camphersäure,
l-Isocamphersäure	„ „	50	„	d-Camphersäure.

Es liegt also ein umkehrbarer Prozeß vor, und die Säuren der beiden Reihen zeigen unter den obwaltenden Bedingungen anscheinend gleiche Stabilität. Die Umlagerung schreitet kaum weiter fort, wenn einmal die Hälfte der angewandten Säuren umgewandelt worden ist, wie besondere Versuche mit verlängerter Versuchsdauer zeigten. Ferner geht aus Aschans Versuchen hervor, daß die Umlagerung hier, entgegen den Erfahrungen in der aliphatischen Reihe (vgl. oben S. 380), nur an dem einen carboxyltragenden Kohlenstoffatom stattfindet. Dies konnte nämlich durch die Aktivität der benutzten Substanzen bewiesen werden. Wären die beiden Carbonidsysteme der Umlagerung anheimgefallen, so würde z. B. aus d-Camphersäure ihre Spiegelbildisomere, die l-Camphersäure, entstanden sein, was aus dem folgenden Schema hervorgeht:



d-Camphersäure l-Camphersäure

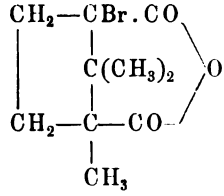
Hätte sich l-Camphersäure gebildet, so würde diese in dem Reaktionsprodukt als r-Camphersäure auftreten, welche nicht nachweisbar war. Tatsächlich bildet sich aber l-Isocamphersäure:



d-Camphersäure l-Isocamphersäure

In bezug auf die weiteren Ergebnisse der Untersuchung, welche z. B. dazu führten, daß immer nur ein und dasselbe der beiden ungleichartigen Carbonidsysteme, und zwar das stärker drehende, umgelagert wird, muß auf das Original hingewiesen werden.

Dagegen ist noch zu erwähnen, daß bei der Reduktion des aus d-Camphersäure derivierenden Brom-cis-Camphersäureanhydrids



mit Zinkstaub und Eisessig, statt des zu erwartenden cis-Anhydrids bzw. der cis-Säure, ein Gemenge der cis- und trans-Säure entsteht, also neben d-Camphersäure nicht unbeträchtliche Mengen von l-Isocamphersäure erhalten wurden. Bei der Substitution eines an dem carboxyltragenden Carbonidsystem gelegenen Bromatoms durch Wasserstoff tritt somit auch eine sterische Umlagerung ein.

Zur Verallgemeinerung des oben dargelegten Verhaltens der 1,3-Polymethylendicarbonsäuren dient noch die von Pospischill[1]) gemachte Beobachtung, daß die von ihm dargestellte cis-Pentamethylen-1,3-dicarbonsäure, beim Erhitzen mit Wasser oder besser mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 180°, etwa zur Hälfte in die trans-Form übergeht. Obwohl keine Versuche vorliegen, läßt sich schließen, daß im Gegenteil die trans-Pentamethylen-1,3-dicarbonsäure zur Hälfte in die cis-Form umlagerungsfähig wäre.

Über die Umwandelbarkeit der beiden stereomeren 1,3-Tetramethylendicarbonsäuren[2]) durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck liegen leider keine Mitteilungen vor.

Bis auf weiteres läßt sich also über das Verhalten der gesättigten Dicarbonsäuren der alicyklischen Reihe gegen wässerige Säuren bei erhöhter Temperatur und Druck folgendes aussprechen:

Die stereomeren 1,2-Dicarbonsäuren zeigen gegen dieses Agens eine ungleiche Stabilität, indem die cis-Säuren anscheinend vollständig in die trans-Säuren übergehen.

Die 1,3-Säuren weisen fast gleiche Stabilität für die cis- und für die trans-Form auf.

Die 1,4-Säuren (untersucht ist nur die 1,4-Hexamethylendicarbonsäure oder Hexahydroterephtalsäure) verhalten sich wie die 1,2-Säuren.

Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob diese sowie andere Schlußfolgerungen, welche besonders aus Aschans Arbeit (siehe oben) über die stereomeren Camphersäuren hervorgehen, allgemeiner Natur sind. Bei weiterer experimenteller Prüfung dieser Resultate wäre angezeigt, die Umlagerungsversuche auch bei anderen Temperaturen, als bei der bisher fast ausschließlich gebrauchten von 180°, vorzunehmen, da es nicht unmöglich erscheint, daß die Temperatur einen Einfluß auf die relative Stabilität der Stereomeren ausüben wird.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 1950 (1898). — [2]) Chem. Centralbl. 1898, II, S. 29.

II.

SPEZIELLER TEIL.

Erster Abschnitt.

Bildungs- und Darstellungsmethoden der alicyklischen Verbindungen, systematisch zusammengestellt.

1. Bildung der Kohlenwasserstoffe.

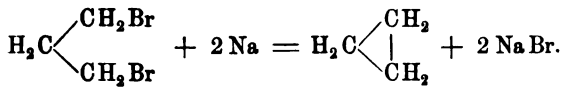
a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die historisch und theoretisch wichtigeren Darstellungsmethoden alicyklischer Verbindungen sind schon früher im allgemeinen Teil dieses Werkes erwähnt worden. Der leichteren Übersicht wegen werden dieselben noch einmal im Zusammenhange kurz besprochen und vervollständigt, und zwar empfiehlt es sich, jetzt die verschiedenen Körperklassen von diesem Gesichtspunkte aus getrennt zu behandeln.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe der alicyklischen Reihe sind erhalten worden:

1. Aus Verbindungen mit offener Kette.

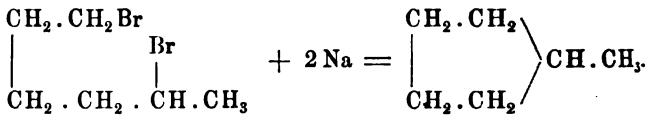
Die Alkylendibromide, welche wenigstens eine Methylengruppe zwischen den bromtragenden Kohlenstoffatomen enthalten, werden durch Natrium in alicyklische Kohlenwasserstoffe übergeführt (Freund); das klassische Beispiel stellt die Darstellung des Cyklopropans (Trimethylens) dar[1]) (vgl. S. 21):



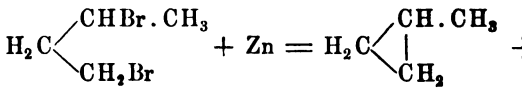
$$H_2C\begin{cases}CH_2Br\\CH_2Br\end{cases} + 2\,Na = H_2C\begin{cases}CH_2\\|\\CH_2\end{cases} + 2\,NaBr.$$

Das Trimethylenbromid wurde mit Natriumstückchen versetzt und das Gemenge bis auf den Siedepunkt des Bromides erhitzt. Bei höher siedenden Bromiden läßt man vorteilhaft das Metall auf die in Toluol bzw. Xylol aufgelösten Dibromide einwirken[2]), z. B.:

[1]) Freund, Monatsh. f. Chem. 3, 625 (1882). — [2]) Perkin jun., Journ. Chem. Soc. 53, 213 (1888); Haworth und Perkin jun., Chem.-Ztg. 18, 787 (1894).



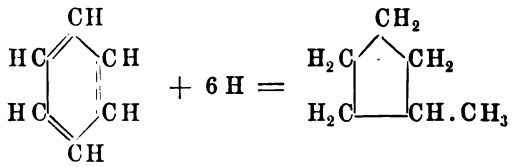
Statt Natrium kann Zinkstaub, welchen man auf die alkoholische Lösung des Dibromids unter Erwärmen einwirken läßt, mit Vorteil angewandt werden. In dieser Weise stellte Gustavson[1]) Cyklopropan und verschiedene Homologen desselben[2]) dar:



Auf Dibromide, welche zwei oder mehrere Methylengruppen zwischen den halogentragenden Kohlenstoffatomen enthalten, wie Tetra- und Pentamethylenbromid, wirken Zinkstaub und Alkohol anders ein. Es bilden sich unter Austritt des einen Bromatoms hauptsächlich Alkylbromide, wie Butyl- und Amylbromid; Kohlenwasserstoffe treten nur in unbedeutender Menge auf (Demjanow[3]).

2. Aus anderen carbocyklischen Verbindungen.

a) Die älteste Methode besteht in der Einwirkung konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf Benzolkohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur unter Druck (Berthelot[4]), besser aber unter Zusatz von amorphem Phosphor (Wreden[5]). v. Baeyer hatte früher Jodphosphonium als hydrierendes Agens angewandt[6]). Wie früher angegeben wurde (S. 20 u. 106), bleibt hierbei der Sechsring des Benzols nicht bestehen, sondern es entstehen Homologe des Cyklopentans, z. B.



Mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor lassen sich sogar alicyklische, gesättigte Carbonsäuren zu Kohlenwasserstoffen reduzieren (Aschan[7]):

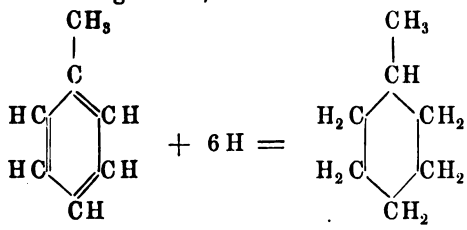
Heptanaphtencarbonsäure Oktonaphten

$$C_7H_{13}.CO_2H + 6H = C_8H_{16} + 2H_2O.$$

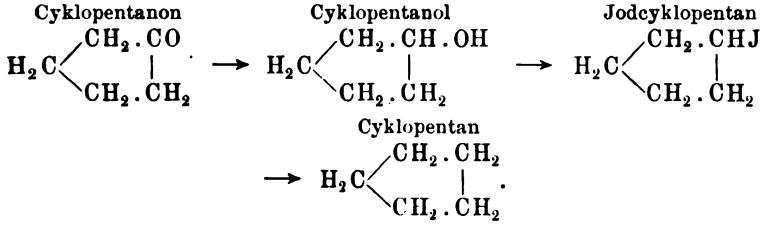
---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **36**, 300 (1887). — [2]) Vgl. Demjanow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 21 (1895); Gustavson, Journ. prakt. Chem. [2] **58**, 458 (1899). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 24 (1895). — [4]) Bull. soc. chim. [2] **7**, 53 (1867); **9**, 8 (1868). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **187**, 153 (1877). — [6]) Ibid. **155**, 266 (1870). — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2710 (1891).

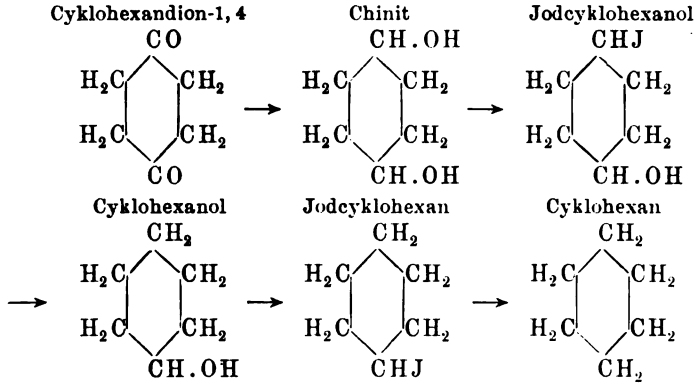
b) Kohlenwasserstoffe der Cyklohexanreihe entstehen nach Sabatier und Senderens[1]) leicht und in guter Ausbeute durch Überleiten der Dämpfe von Benzolkohlenwasserstoffen über ein verteiltes Nickel bei 180 bis 250° (vgl. S. 80). Hierbei bleibt der Cyklohexanring intakt, z. B.:



c) Cyklische Ketone lassen sich successive über die Alkohole, Bromide oder Jodide in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe überführen (Methode von J. Wislicenus[2]); vgl. S. 93 und 108); z. B.:



Ähnlich führte v. Baeyer das Cyklohexandion-1,4 (Diketohexamethylen) in Cyklohexan über[3]):



d) Die vorstehenden Umwandlungen veranschaulichen zugleich die Darstellungsmethoden der Kohlenwasserstoffe aus den cyklischen Alkoholen und Halogenverbindungen. Die Reduktion der Ketone geschieht gewöhnlich mittels Natriumamalgam (vgl. hierüber

[1]) Compt. rend. **132**, 210, 566, 1254 (1901). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 312 (1893). — [3]) Ibid. **278**, 88 (1894).

ausführlicher S. 408). Zur Überführung der Alkohole in die Halogenverbindungen erhitzt man sie im Wasserbade unter Druck entweder mit wässeriger, bei 0° gesättigter Brom- oder Jodwasserstoffsäure oder mit Lösungen der Halogenwasserstoffsäuren in Eisessig; besonders in letzterem Falle findet die Umwandlung leicht statt, in einigen Fällen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Da die gebildeten Halogenverbindungen nicht selten Halogenwasserstoff abspalten, so reduziert man sie vermittelst des Zinkkupferpaares oder Zinkpalladiums[1]) bei gewöhnlicher Temperatur, mit Natrium in Gegenwart von Benzol oder seiner Homologen (hierbei nimmt nur ein Teil des Materiales an der Kohlenwasserstoffbildung teil) oder mit Zinkstaub und Eisessigjodwasserstoff. Seltener werden Natrium und Äthyl- oder Amylalkohol angewandt.

e) Die primären Hydrazine der gesättigten alicyklischen Radikale geben bei der Oxydation vermittelst alkalischer Ferricyankaliumlösung die entsprechenden Kohlenwasserstoffe (Methode von Kishner[2]). Da diese Hydrazine aus den entsprechenden Aminen mit sekundärer Stellung der Aminogruppe durch Bromierung und Behandlung des gewaschenen Rohproduktes mit Silberoxyd entstehen, und fernerhin auch die Oxydation der Hydrazine bei niedriger Temperatur stattfindet, so ist eine Isomerisation der Kohlenwasserstoffe kaum zu befürchten. Die Umwandlung wird durch folgendes Schema erläutert (vgl. S. 406):

$$C_nH_{2n-1}.NH.NH_2 + O \longrightarrow C_nH_{2n-1}.N(OH).NH_2$$
$$\longrightarrow C_nH_{2n-1}.N{:}NH \longrightarrow C_nH_{2n} + N_2.$$

Obige Bildungsreaktionen a) bis e) gelten auch für dicyklische Kohlenwasserstoffe ohne Äthylenbindung in gewöhnlichem Sinne.

f) Mehrere Kohlenwasserstoffe der Cyklopentan- und Cyklohexanreihe gehören den natürlich vorkommenden **Naphtenen** an, welche in den niedriger siedenden Anteilen verschiedener Erdöle, besonders reichlich aber in dem kaukasischen Erdöl vorkommen (vgl. S. 99). Über die Isolierung und Reindarstellung der einzelnen Glieder haben sich Markownikow und seine Schüler verdient gemacht. Aus der diesbezüglichen Literatur[3]) sei folgendes betreffs der Reindarstellung der niedrigeren Naphtenkohlenwasserstoffe angeführt.

Die Gewinnung der Kohlenwasserstoffe erfolgt successive unter:

1. vorläufiger Fraktionierung von 10° zu 10°,
2. Schütteln der Fraktionen mit zehn Gewichtsprozenten Schwefelsäure,
3. Schütteln mit dem halben Volumen Salpeterschwefelsäure.

---

[1]) Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3203 (1898). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 872, 1033; Chem. Centralbl. 1900, I, S. 653, 957; Journ. prakt. Chem. [2] **52**, 424 (1895); **64**, 113 (1901). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **301**, 163 ff. (1898); Wischin, Die Naphtene. Braunschweig 1901, S. 33, 35.

Das Schütteln der nach 1. erhaltenen Fraktionen mit konzentrierter
felsäure bezweckt hauptsächlich, die ungesättigten Kohlenwasser-
zu verharzen. Nach Entfernung des Säureteers wird das Ge-
allmählich mit der Salpeterschwefelsäure versetzt und damit
geschüttelt. Anfangs ist Kühlung mit Eis erforderlich. Da-
werden die Benzolkohlenwasserstoffe in Nitro- bzw. Dinitro-
dungen verwandelt und zur Abscheidung geeignet; ein Teil der-
löst sich auch in dem Säuregemisch auf. Allerdings werden
ch auch die Naphtene zum kleineren Teil in Nitroderivate über-
rt.

Da die Kohlenwasserstoffe der Cyklopentanreihe von konzentrierter
ersäure unter Spaltung aufgelöst werden, so behandelt man die
ger Weise gereinigten Fraktionen, aber nur, wenn es sich um
solierung der Cyklohexane handelt, außerdem noch mit
n Agens. Man verwendet möglichst starke Salpetersäure (einen
eil), und fügt sie allmählich unter Kühlung zu. Nach jedem Zu-
ird vorsichtig geschüttelt und sogleich abgekühlt, sobald Erwärmung
t. Nach und nach kann man die Menge der zugefügten Salpeter-
vergrößern und die Abkühlung vermindern. Schließlich wird das
eln bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, worauf man die
ung über Nacht stehen läßt, falls es sich um die Isolierung der
en Naphtene handelt. Bei den höheren aber, z. B. dem Okto-
en (Dimethylcyklohexan), muß man die Säure gleich nach dem
wöhnlicher Temperatur ausgeführten Schütteln entfernen, denn
Naphtene reagieren mit starker Salpetersäure leichter. Nach der
nung der Säure wird der Kohlenwasserstoff wieder mit einer
n Menge frischer Salpetersäure sorgfältig geschüttelt, mit Alkali-
gewaschen, getrocknet und, um die Nitronaphtene zu trennen,
oniert. Dann kocht man den Kohlenwasserstoff über Natrium und
oniert bis zum konstanten Siedepunkt.

Die alicyklischen Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} sind ge-
te Verbindungen, welche mit Chlor und Brom unter Substitution
ren (Cyklopropan und Homologen bilden eine Ausnahme, indem
ter Bildung von Halogenverbindungen der Fettreihe und Auf-
ng des Ringes einwirken) (vgl. S. 22 u. 241). Mit kalter Kalium-
nganatlösung reagieren sie nur schwierig[1]). Von einigen
ntien, wie Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure, werden
ichter angegriffen wie die eigentlichen Paraffine (vgl. S. 260).
nnte Salpetersäure ruft Bildung von Nitrokohlenwasserstoffen
owalow, Markownikow) hervor, durch konzentrierte wird der
unter Bildung von zweibasischen Säuren der aliphatischen Reihe

[1]) Vgl. dagegen Zelinsky und Zeliwanow, Ber. d. deutsch. chem.
4. 2859 (1901).

aufgespalten (Markownikow, Aschan). Konzentrierte Schwefel greift die Naphtene überhaupt nicht an, rauchende oxydiert sie oder weniger energisch unter Bildung von Harzen und Spalt produkten. Chlorsulfonsäure wirkt auf das Methylcyklopentan ein und wird unter Entbindung von schwefliger Säure und Chlorwasserstoff teilweise bis zum Schwefel reduziert[1]).

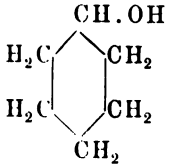
b) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Diese Verbindungen, welche den Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe entsprechen, entstehen durch analoge Reaktionen wie letzte

a) Durch Wasserabspaltung aus Alkoholen.

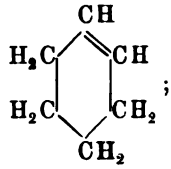
Die Alkohole der alicyklischen Reihe enthalten gewöhnlich Hydroxylgruppe am Ringkohlenstoff und sind daher sekundäre tertiärer Natur. Sie spalten überhaupt leicht Wasser ab, unter B ungesättigter Kohlenwasserstoffe, z. B.:

Cyklohexanol



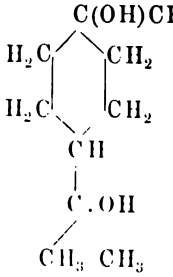
$= H_2O +$

Cyklohexan



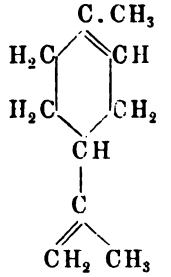
;

Terpin



$= 2\,H_2O +$

Dipenten



Die Wasserabspaltung scheint in allen Fällen eine sekund aktion zu sein, indem die dazu angewandten Mittel, wie Schwef Phosphorchloride, saurer Natur sind und zunächst eine Verester wirken. Nachher wird dann ein Säuremolekül aus dem Es gespalten. Da bei den gewöhnlichen wasserabspaltenden Mitte lagerungen und Kondensationen häufig stattfinden — aus Borne entsteht immer Camphen und nicht das normale Produkt, B (S. 147) — so ist man in der letzten Zeit bestrebt gewesen, M zu entdecken, bei denen diese Übelstände nicht auftreten. Zwei

[1]) Aschan, Privatmitteilung.

e für einwertige Alkohole erprobt worden sind, stellen die Xanthatmethode von Tschugneff[1]) und die Oxalsäuremethode elinsky und Zelikow[2]) dar.

ach der ersten Methode wird die Lösung des betreffenden, in -Toluol gelösten Alkohols mit etwas mehr als der berechneten e Natrium längere Zeit gekocht, die erkaltete Lösung vom überigen Natrium abgegossen, absoluter Äther und etwas mehr als heoretische Quantität Schwefelkohlenstoff in kleinen Portionen Kühlung zugegeben. Das in der Lösung befindliche Natriumogenat des verwendeten Alkohols wird dann mit einem Alkyljodid, inlich Methyljodid, in der Kälte versetzt und nach Beendigung der emlich energischen Reaktion einige Stunden auf dem Wasserbade mt. Der Äther und das Toluol werden abdestilliert (letzteres vermindertem Druck), und der Rückstand in wenig Alkohol einmen, wobei der Xanthogenester ausfällt. Dieser zerfällt bei der nen Destillation wesentlich nach folgender Gleichung:

$$C_nH_{2n-1}.O.CS.S.CH_3 = C_nH_{2n-2} + CSO + CH_3.SH.$$

reise scheint auch folgende Nebenreaktion zu verlaufen:

$$C_nH_{2n-1}.O.CS.SCH_3 = C_nH_{2n-2} + CS_2 + CH_3.OH.$$

Man sammelt die äußerst übelriechende Flüssigkeit in einer gut hlten Vorlage und reinigt den Kohlenwasserstoff in gewöhnlicher e durch Destillation, zuletzt über Natrium.

Die Methode eignet sich am besten für Bearbeitung höher molerer Alkohole.

Bei der Ausführung der Zelinskyschen Methode wird der Alkohol der vier- bis fünffachen Menge bei 110° getrockneter, wasserfreier säure auf 100 bis 110° erhitzt. In einigen Fällen ist auch kristalte Oxalsäure anwendbar. Der Kohlenwasserstoff wird mit Wasserpf destilliert und über Natrium rektifiziert.

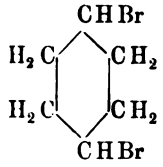
Durch Halogenwasserstoffabspaltung aus Halogenverbindungen.

Die alicyklischen Mono- und Dihalogenide zerfallen, ebenso wie entsprechenden Körper der aliphatischen Reihe, beim Kochen bzw. itzen auf 170° mit alkoholischem Kali in ungesättigte Kohlenwasserle. Dabei reagieren die Jodide am leichtesten, am schwierigsten Chloride. Letztere erfordern unter Umständen, wie z. B. Bornylrid (Pinenhydrochlorid), sehr langes Erhitzen[3]), ohne daß die ktion vollständig stattfindet. Andererseits entstehen nicht selten

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 3332 (1899). — [2]) Ibid. 34, 3249 01). — [3]) Vgl. Wagner und Brickner, ibid. 32, 2302 (1899); 33, 2121 00).

nebenbei Äthyläther des der Halogenverbindung zu Grunde liegen Alkohols, was die Ausbeute beeinträchtigt.

Eine bessere Ausbeute wird gewöhnlich durch Erhitzen mit tert. Basen, besonders Chinolin, erzielt (v. Baeyer). Man verwendet zur Darstellung von Cyklohexen (Tetrahydrobenzol) 1 Teil des Chlo und 5 Teile Chinolin und erhitzt unter Rückfluß zunächst zwei St auf dem Wasserbade, später bis zum Sieden. Nach mehrstün Kochdauer, worunter der gebildete Kohlenwasserstoff von Zeit zu bzw. fortwährend langsam abdestilliert wird, ist der größte Teil Chlorids zersetzt. Den Inhalt der Vorlage, der aus unzersetztem Chl besteht, läßt man sodann in siedendes Chinolin tropfen und wieder diese Operation so oft, bis beim Fraktionieren nur ganz geringe Men unzersetztes Chlorid hinterbleiben. Der rohe Kohlenwasserstoff w mit schwacher Schwefelsäure gewaschen, getrocknet und mit Natri gekocht[1]). Diese Methode wurde zuerst für Dihalogenverbindun angewandt. v. Baeyer[2]) gelangte so durch Kochen von Dibrom-1, cyklohexan mit Chinolin zum Dihydrobenzol:



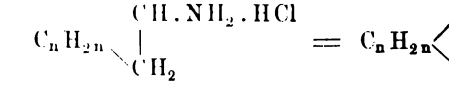
$$- 2\,HBr = C_6H_8.$$

c) Beim Erhitzen der Halogenverbindungen $C_nH_{2n-1}X$ mi Essigsäure und essigsauren Alkalien.

Diese von Berthelot[3]) zur Darstellung von Camphen aus Pine hydrochlorid zuerst angewandte Methode hat sich auch in ande Fällen als geeignet erwiesen[4]). Nach mehrstündigem Erhitzen a 200 bis 210° ist die Reaktion, während deren das Acetat des e sprechenden Alkohols als Nebenprodukt entsteht, gewöhnlich beend

d) Durch trockenes Erhitzen der Hydrochloride von primären alicyklischen Aminen.

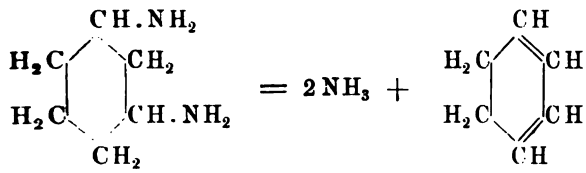
Diese besonders von Wallach in der Terpenchemie öfters a gewandte Reaktion hat folgenden Verlauf:



[1]) Wischin, Die Naphtene (1901), S. 69. — [2]) Ber. d. deutsch. chem Ges. 25, 1840 (1892). — [3]) Jahresber. 1862, 457; Wallach, Ann. Chem Pharm. 239, 6 (1887). — [4]) Vgl. Spindler, Journ. russ. phys.-chem. Ge 23, 40 (1891).

zu bemerken ist jedoch, daß die Hydrochloride gesättigter Amine, des Methylamins und Carvomenthylamins, nicht selten unzersetzt ren, ohne daß eine Spaltung eintritt. Dies Verfahren ist daher lich zur Schaffung einer Äthylenbindung in dicyklischen Kohlen- toffen, sowie zur Darstellung von Terpenen mit zwei Doppel- gen geeignet. Im letzteren Falle bedient man sich des Verfahrens rries[1]), welches auf der trockenen Destillation der Phos- von primären alicyklischen Diaminen (siehe unten die xadiëne), eventuell unter Durchleitung von Kohlendioxyd be- B.:

Diamino-1,3-cyklohexan — Cyklohexadiën-1,3



urch Abspaltung von Kohlendioxyd aus ungesättigten Säuren.

inige ungesättigte Säuren spalten, besonders wenn sie die Carb- uppe an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom enthalten, Erhitzen über den Schmelzpunkt das Carboxyl ab. In höher- nlaren Substanzen treten unter Umständen zugleich abnorme Re- en. zumal unter Umlagerung des Kernes, bzw. Kondensationen ein.

2. Bildung der Halogenverbindungen.

Die Reaktionen, welche zu alicyklischen Halogenderivaten führen, dieselben, welche in der aliphatischen Reihe angewandt werden. nde wichtigere seien erwähnt.

a) Direkte Substitution vermittelst Halogenen.

Chlor und Brom wirken auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe in Wärme substituierend ein, wobei zugleich Mono- und Polyhalogen- indungen entstehen. Chlor wirkt dabei viel energischer als Brom, lirekten Sonnenlicht sogar explosionsartig ein, und die Reaktion t um so leichter statt, je einfacher der Kohlenwasserstoff ist.

Die Überführung der Cycloparaffine in Chlorderivate kann ent- er unter Abschluß oder in Gegenwart von Wasser stattfinden.

Bei der trockenen Chlorierung läßt man das Halogen bei Abschluß

[1]) Vgl. Harries und Antoni, Ann. Chem. Pharm. 328, 88 (1903).

von direktem Sonnenlicht auf die Dämpfe des Kohlenwasserstoffes e
wirken. Dieser befindet sich in einer Reihe miteinander verbunde
Gefäße, welche erhitzt werden und von denen das letzte mit ein
Kühler in Verbindung steht. Die Operation wird so geleitet, daß a
dem Kühler nur Chlorwasserstoff, aber kein Chlor entweicht. N
einiger Zeit werden die Gefäße in umgekehrter Richtung geschaltet,
daß das Halogen nunmehr in das letzte derselben eintritt und aus d
ersten entweicht. Wenn die Chlorierung zu Ende ist, destilliert m
den vereinigten Inhalt der Gefäße bis zu einer Temperatur ab, we
um etwa zehn Grade höher liegt, als der Siedepunkt des angewand
Kohlenwasserstoffes, und fraktioniert dann im Vakuum.

Nach Rudewitsch findet die Chlorierung leichter bei Gegenw
von Wasser statt, und bleibt leichter bei der Monochloridstufe ste
Der Kohlenwasserstoff befindet sich auf Wasser schwimmend in mehre
Gefäßen, und das Halogen wird bei ca. 20 bis 25° in das Wasser
leitet. Die Reaktion geht anfangs langsam vor sich, während
Flüssigkeit von absorbiertem Chlor gelb gefärbt wird. Dann t
manchmal schnelle Entfärbung unter schwacher Erwärmung ein, u
nun wird das Chlor vollständig absorbiert [1]).

Da sich die feuchten Chloride bei der Destillation leicht un
Chlorwasserstoffabspaltung zersetzen, so müssen sie nach der Fraktionie
rung mit Alkali behandelt und in hermetisch geschlossenen Flasch
aufbewahrt werden.

Die Bromierung der Kohlenwasserstoffe erfolgt nur schwier
Man erhitzt sie mit Brom in zugeschmolzenen Röhren über 100° u
fraktioniert das in gewöhnlicher Weise gereinigte Rohprodukt, eventu
im Vakuum.

Über die Bromierung in Gegenwart von Aluminiumbromid vgl. d
allgemeinen Teil des Werkes S. 28.

Die Darstellung der Jodide, welche für viele Zwecke geeignet
sind, geschieht entweder durch Erwärmen der Chloride mit Calcium
jodid auf 60 bis 100°, oder besser durch Erhitzen mit dem sechsfache
Volumen rauchender Jodwasserstoffsäure während 24 Stunden in z
geschmolzenen Röhren; man vermeidet eine Erhöhung der Temperatu
über 130 bis 140°, um Polymerisation zu verhüten. Die nicht a
gegriffenen Chloride werden durch Dampfdestillation getrennt. We
das zuerst übergehende Öl, welches aus den Chloriden besteht, aus d
in Wasser tauchenden Ende des Kühlrohres nicht mehr an die Ob
fläche steigt, wird die Operation abgebrochen und der getrocknete Rück
stand im Destillierkolben mit einem Dephlegmator bei 20 bis 40 m
Druck einer Fraktionierung unterworfen. Die Ausbeute an Jodid b
trägt ungefähr 60 Proz. [2]).

[1]) Markownikow, Ann. Chem. Pharm. **301**, 184 (1898). — [2]) Der
selbe, ibid. 301, 186 (1898).

n geschlossenen Gefäßen im Wasserbade. Im letzteren Falle Addition von Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff unter ihrer bei 0° gesättigten Eisessiglösungen fast immer. In llen, wie z. B. bei einigen monocyklischen Terpenen, bewirkt Einleitung des Halogenwasserstoffes in den trockenen oder rerdünnten Kohlenwasserstoff eine vollständige Addition von Halogenwasserstoffes.

Addition von Halogen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

werden natürlich, je nach der Natur des Kohlenwasserstoffes, strahalogenverbindungen erhalten. Bei der Addition von t man das Halogen bei niedriger Temperatur, unter Kühlung und Kochsalz, entweder direkt in den Kohlenwasserstoff ne Lösung desselben in Chloroform oder Tetrachlormethan mittelt von Zeit zu Zeit durch Wägung, wann die Reaktion t. Trockenheit der Materialien, Abschluß von Sonnenlicht möglichst niedrige Temperatur sind für das Gelingen der ganz unumgänglich erforderlich. Eine bequeme Modifikation osmethode bietet die Anwendung einer Lösung von Chlor lormethan, weil die nötige Chlormenge in diesem Falle direkt

Addition von Brom geschieht am besten durch Zutröpfeln neten Menge, welche in Chloroform, Tetrachlormethan oder hlenstoff aufgelöst ist, in den mit dem gleichen Lösungsmittel n Kohlenwasserstoff. Starke Kühlung, Abschluß von Feuchtigcht sind auch hier zur Erzielung eines leicht zu reinigenden

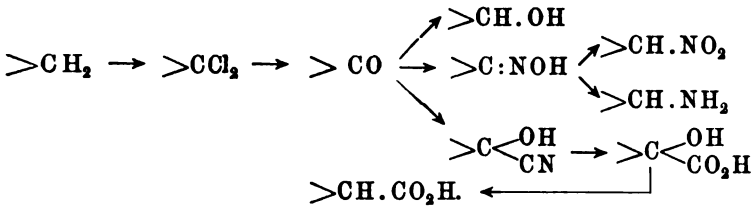
erwähnt (S. 391), eine Zwischenstufe bei der Darstellung der Kohlenwasserstoffe.

Die Alkohole werden am besten mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Brom- oder Jodwasserstoff in Wasser oder Eisessig, und zwar werden drei bis fünf Volumen derselben für jedes Hydroxyl angewandt, bei gewöhnlicher Temperatur oder im Wasserbade unter Druck behandelt (v. Baeyer). Die Behandlungsweise und die Dauer des Erhitzens sind von Fall zu Fall verschieden und müssen ausgeprobt werden. Am wirksamsten und für die meisten Fälle genügend hat sich das Erhitzen mit Bromwasserstoffeisessig während 12 Stunden im Wasserbade gezeigt.

e) Einwirkung von Phosphorhaloiden auf die Alkohole.

Dieses Verfahren findet nur ausnahmsweise Anwendung, teils wegen Bildung von Phosphorsäureestern, teils weil Umlagerungen wegen intermediärer Bildung von ungesättigten Verbindungen stattfinden. In unverdünntem Zustande bewirken die Phosphorhalogene hauptsächlich Abspaltung von Wasser, wobei ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen. Findet die Einwirkung auf die in trockenem Petroläther aufgelösten Alkohole unter Vermeidung schroffer Temperatursteigerung statt, so verläuft die Reaktion ruhiger, liefert aber immerhin eine schlechte Ausbeute.

Die Halogenverbindungen spielen überhaupt keine wichtigere Rolle bei der Überführung der Kohlenwasserstoffe in andere Derivate, wie Amine, Alkohole, Nitrile bzw. Säuren. Die durch direkte Substitution gewonnenen Halogenverbindungen enthalten das Halogenatom in sekundärer bzw. tertiärer Bindung, weshalb das Halogen bei der Einwirkung von Ammoniak, Metallhydroxyden, Alkaliacetaten usw., mit einem benachbarten Wasserstoffatom unter Erzeugung einer Doppelbindung meistens leicht austritt. In Anbetracht des überaus reichlichen Vorkommens einiger wichtiger Kohlenwasserstoffe der Cyklopentan- und Cyklohexanreihe in gewissen Erdölen wäre es sehr wünschenswert, daß die Methoden zur Darstellung der Halogen- und besonders der Chlorverbindungen aus diesen Kohlenwasserstoffen, sowie zu ihrer Verwandlung in andere Derivate weiter ausgebildet werden, um ihre Nutzbarmachung in der Großtechnik zu ermöglichen. Besonders wichtig wäre die Entdeckung einer Methode, welche gestatten würde, zwei Chloratome in eine Methylengruppe des ringförmigen Kernes einzuführen; eine solche gem.-Dichlorverbindung würde ein geeignetes Rohmaterial zur Darstellung des entsprechenden Ketons bilden, woraus dann andere Derivate des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes erhalten werden könnten, nach dem Schema:



3. Die Bildung von Nitroverbindungen.

Die Nitroverbindungen sind a) durch direkte Nitrierung der Kohlenwasserstoffe darstellbar. Die ersten Beobachtungen hierüber rühren schon von Beilstein und Kurbatow[1]) her, welche fanden, daß die aus der kaukasischen Naphta isolierten Kohlenwasserstoffe C_7H_{14} und C_8H_{16} beim Kochen mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,38) eine Methylgruppe gegen die Nitrogruppe austauschen. Nach späteren Untersuchungen findet die Nitrierung sowohl vermittelst konzentrierter Salpetersäure bzw. Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen (Markownikow[2]), als auch beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure unter Druck statt (Konowalow[3]). Erstgenanntes Verfahren ist in Betreff von Konzentrations- und Temperaturverhältnissen noch nicht ausgearbeitet worden, — es treten dabei teilweise auch zwei und mehrere Nitrogruppen ein —, wohl aber das zweite. Leider können nur geringe Mengen des Kohlenwasserstoffes auf einmal verarbeitet werden, und es ist die Nitrierung keine vollständige.

Bei dem Konowalowschen Verfahren bilden sich fast nur Mononitroprodukte. Bei Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten wird hauptsächlich tertiärer Wasserstoff substituiert; nebenbei tritt sekundäres, dagegen gar kein primäres Nitroprodukt auf. Man erhitzt etwa 5 cm^3 des Kohlenwasserstoffes mit der fünffachen Menge verdünnter Salpetersäure im geschlossenen Rohre 12 Stunden lang. Je nach der Natur des Kohlenwasserstoffes wendet man eine Säure vom spez. Gew. 1,025, 1,05 oder 1,075 an; gewöhnlich wählt man die Konzentration 1,075 und erhitzt zwischen 115 und 125°. Das Produkt wird mit Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und bei einer Temperatur abdestilliert, welche einige Grade höher liegt als der Siedepunkt des angewandten Kohlenwasserstoffes; die wässerige Säurelösung enthält zweibasische Säuren der Oxalsäurereihe, welche durch Aufspaltung der Kohlenwasserstoffe gebildet worden sind. Das Destillat wird von neuem in der gleichen Weise nitriert. Die vereinigten Rückstände werden unter vermindertem Druck (40 bis 100 mm) destilliert, wobei zuerst

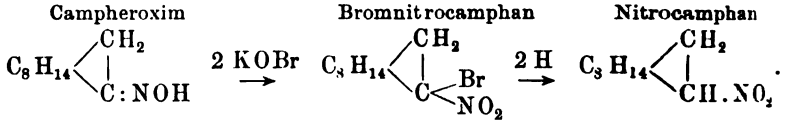
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1820 (1880). — [2]) Ibid. **32**, 1441 (1899). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 389, 472 (1893); vgl. Markownikow, Ann. Chem. Pharm. **301**, 190 (1898).

der noch vorhandene Kohlenwasserstoff und dann die Mononitroprodukte übergehen; der kleine Rückstand besteht aus Dinitroverbindungen.

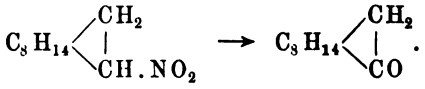
In dem Hauptdestillat trennt man die sekundären Nitroprodukte von den tertiären, indem man das Gemisch allmählich unter Kühlung mit der halben theoretischen Menge von Natriumalkoholat versetzt. Durch Verdünnen mit Wasser, bis keine Vermehrung der Trübung wahrgenommen wird, scheidet man das tertiäre Nitroprodukt ab und schüttelt es vermittelst Ligroin aus. Die wässerige Lösung wird mit Essigsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt, das sekundäre Produkt mit Borsäure abgeschieden und im Dampfstrome abdestilliert. Die Fraktionierung der rohen Nitroprodukte findet unter 40 mm Druck statt.

b) Eine interessante Darstellungsmethode von sekundären Mono-Nitroverbindungen hat Forster[1]) für einen speziellen Fall beschrieben: vielleicht ist sie auch in anderen Fällen anwendbar. Es entsteht nämlich bei der Behandlung von Campheroxim mit Kaliumhypobromit das Brom-1-nitro-1-camphan, welches beim Kochen mit alkoholischem Kali zu Nitro-1-camphan reduziert wird:

Campheroxim — Bromnitrocamphan — Nitrocamphan



Da das Nitrocamphan beim weiteren Kochen mit alkoholischem Kali in Campher übergeht, bedeutet diese Reaktion zugleich eine Verwandlung einer Nitroverbindung in das entsprechende Keton (vgl. auch weiter unten):



4. Die Bildung der Aminoverbindungen.

Die primären Amine entstehen nach folgenden Reaktionen:

a) Durch Reduktion der Nitroverbindungen.

Die Überführung der Nitroderivate in Amine verläuft bei weitem nicht so glatt wie in anderen Reihen. Wie bei vielen anderen abnormen Umwandlungen in der alicyklischen Reihe beruht dies darauf, daß in den sekundären bzw. tertiären Derivaten, welche den Substituenten an einem Ringkohlenstoff enthalten, letzterer mit benachbartem Wasserstoff leicht abgespalten wird; außerdem wird der Stickstoff leicht durch Sauerstoff ersetzt.

Zinkstaub und Essigsäure als Reduktionsmittel verwandeln daher einen erheblichen Teil des Nitroproduktes in das entsprechende Keton:

$$C_6H_{11}.NO_2 + 4H = C_6H_{10}:O + NH_3 + H_2O.$$

[1]) Journ. chem. Soc. 75, 1144 (1899); 77, 256 (1900).

Zinn und Salzsäure erzeugen auch Ketone und andere Nebenprodukte, doch ist die Ausbeute an Amin besser, besonders wenn die anderthalbfache Menge von Zinn angewandt wird. Am besten wird in folgender Weise operiert, daß man die Nitroverbindung auf grauuliertes Zinn gießt, darauf portionenweise konzentrierte Salzsäure zugibt, wobei man unter Vermeidung starker Erhitzung jedesmal kräftig umschüttelt, und schließlich mit einem Überschuß der Säure versetzt. Zuletzt wird auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt, bis die Nitroverbindung vollständig verschwunden ist und nur das gebildete Keton obenauf schwimmt. Man versetzt nun mit dem zweifachen Volumen Wasser, treibt das Keton mit Wasserdampf über, fügt zu der Lösung Alkali und destilliert weiter mit Dampf, bis ein Tropfen des Destillates nicht mehr alkalisch reagiert. Letzteres wird mit Salzsäure neutralisiert, stark eingeengt, worauf das Amin mit festem Kali abgeschieden und zunächst über gepulvertes, frisch geschmolzenes Kali destilliert wird. Später wird es nach dreistündigem Kochen über Baryumoxyd fraktioniert (Markownikow[1]).

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Halogenverbindungen lassen sich Amine, wegen Abspaltung von Halogenwasserstoff, nicht darstellen, außer in den seltenen Fällen, wenn das Halogenatom primär gebunden ist.

b) Aus gesättigten Carbonsäureamiden entstehen Amine nach der Hofmannschen Reaktion in guter Ausbeute[2]), z. B.:

Heptanaphtencarbonsäureamid		Heptanaphtenamin			
$C_7H_{13}.CO.NH_2$	+ KOBr =	$C_7H_{13}.NH_2$	+ CO_2	+ KBr.	

Da die Säureamide aus den Säuren leicht darstellbar sind[3]), so ist diese Methode in geeigneten Fällen vorteilhaft. Man braucht nicht zuerst nach Hofmann das Bromamid darzustellen, sondern trägt das Amid in eine frisch bereitete Lösung von Kaliumhypobromit ein, erwärmt nach Zugabe von konzentrierter Alkalilauge, und destilliert das Amin mit Wasserdampf über.

c) Eine wichtige Methode zur Darstellung der Amide besteht im Erhitzen der alicyklischen Ketone mit trockenem Ammoniumformiat im geschlossenen Rohre auf oder über 200°. Infolge der hohen Temperatur sind bei dieser Reaktion Isomerisationen, besonders bei bicyklischen Ketonen, wenn auch selten beobachtet, nicht ausgeschlossen.

Zur Erläuterung dieses Verfahrens sei hier die Darstellung des Bornylamins nach Leuckart und Bach[4]) angeführt, wie sie später von Wallach und Griepenkerl[5]) modifiziert wurde.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 301, 193 (1898). — [2]) Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 2715 (1891). — [3]) Derselbe, ibid. 31, 2344 (1898). — [4]) Ibid. 20, 104 (1887). — [5]) Ann. Chem. Pharm. 269, 347 (1892).

Ein inniges Gemisch von höchstens 4 g Campher mit der gleich Gewichtsmenge Ammoniumformiat wird fünf Stunden lang auf 220 bis 230° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, eine zähflüssige, wesentlich aus Formylbornylamin, etwas freiem Bornylamin, unverbrauchtem Campher und Ammoniaksalzen bestehende Masse, erstarrt beim Schütteln mit wenig Wasser. Es wird nunmehr fünf bis sechs Stunden lang mit alkoholischem Kali gekocht, und dann Bornylamin und Campher mit Wasserdampf übergetrieben. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, filtriert, eingeengt und zur Entfernung von Verunreinigungen mit Äther ausgeschüttelt. Sodann scheidet man die Base mit Kali ab, schüttelt mit Äther aus, trocknet die ätherische Lösung mit Kali, destilliert den Äther ab und rektifiziert das Bornylamin, wobei wegen der ungemeinen Flüchtigkeit der Base die Vorlage gut gekühlt werden muß. Als Nebenprodukt der Reaktion tritt Dibornylamin, $(C_{10}H_{17})_2NH$, in einer Ausbeute von etwa 9 Proz. auf.

Bei den weniger kompliziert zusammengesetzten Basen treibt man sie mit Wasserdampf über und verfährt nach obigem Verfahren a).

d) Eine sehr ergiebige Methode zur Darstellung von Aminen besteht in der Reduktion der cyklischen Ketoxime, welche Reaktion auch zuerst von Leuckart und Bach[1]) bei dem Campheroxim angewandt wurde.

Als Reduktionsmittel benutzt man Natrium und Alkohol. Als Beispiel möge die Darstellung von Dihydrocarvylamin aus Carvoxim dienen[2]). Man löst 20 g Carvoxim in 175 ccm absolutem Alkohol, trägt innerhalb einer halben Stunde 25 g Natrium ein und bringt die letzten Reste des Metalles durch Zusatz von wenig absolutem Alkohol in Lösung. Nach Abtreibung mit Wasserdampf wird die Base im Vakuum rektifiziert. Bei leichter löslichen Basen wird das Filtrat mit Salzsäure versetzt, eingeengt und das Amin mit festem Kali abgeschieden.

e) Amine mit primär gebundenem Kohlenstoff entstehen nach Goldschmidt[3]) aus den Nitrilen durch Hydrierung, z. B.:

Campholensäurenitril — Camphylamin

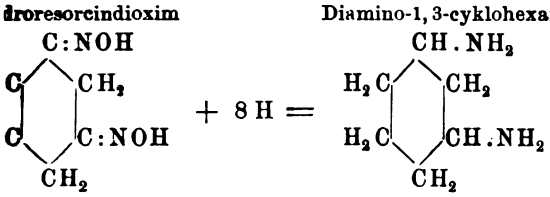
$$C_9H_{15}.CN + 4\,H = C_9H_{15}.CH_2.NH_2.$$

Die Reduktion kann entweder vermittelst Zink und Salzsäure besser aber in der gewöhnlichen Weise mit Natrium und absolutem Alkohol stattfinden. Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist gut.

f) Aniline und Alkylaniline gehen durch Leiten ihrer mit Wasserstoff beladenen Dämpfe über fein verteiltes Nickel in die entsprechenden Cyklohexanderivate über. Diese von Sabatier und Senderens[4]) entdeckte Methode wurde schon im allgemeinen Teil (S. 81) erwähnt.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 104 (1887). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **275**, [illegible]. — [3]) Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3984 (1891). — [4]) Bull. [illegible]. — [4]) Compt. rend. **138**, 457, 1257 (1904).

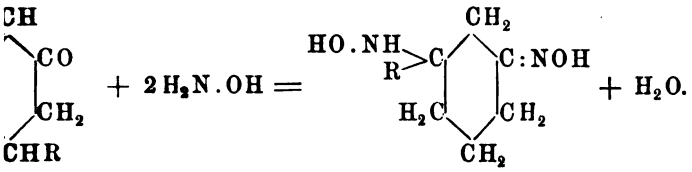
Primäre Diamine entstehen durch Reduktion der Dioxime ketone, z. B.:



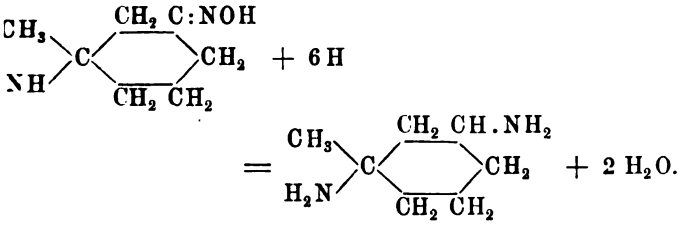
aktionsmittel wendet man Natrium und Alkohol an [1]).

Diamine entstehen ferner durch Reduktion der Oxamino-

Letztere Körper, welche besonders für die alicyklische Reihe nlich sind, entstehen durch Behandlung derjenigen ungesättigten en Ketone mit Hydroxylamin, welche eine doppelte Bindung im n $\alpha\beta$-Stellung zum Carbonyl enthalten [2]); dabei findet, neben lung, eine Anlagerung von Hydroxylamin an der Äthylenbindung, ır in Metastellung zum Carbonyl, statt:

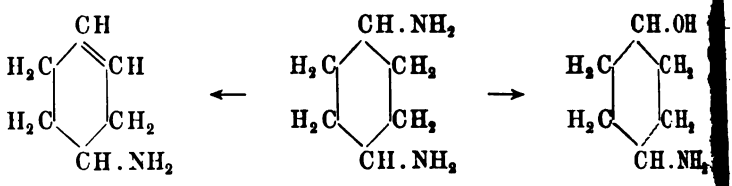


rch Reduktion mit Natrium und Alkohol gehen diese Oxamino- ı Diamine über, welche die eine Aminogruppe tertiär gebunden n (Harries [3]), z. B.:



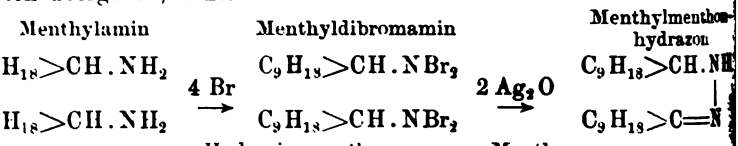
Cyklische Diamine gehen, beim Kochen ihrer Nitrite mit zum größeren Teil in ungesättigte Monamine, zum ı Teil in Aminoalkohole (Alkamine) über. So liefert Di-4-cyklohexan Δ^3-Tetrahydroanilin und Amino-1-cyklohexanol-4 und Ballard [4]):

[erling, Ann. Chem. Pharm. **278**, 36 (1894). — [2]) Wallach, ibid. (1893); **279**, 368 (1894); Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1897); Harries, ibid. **32**, 1315 (1899); Knoevenagel, Ann. arm. **303**, 224 (1899). — [3]) Ibid. **34**, 300 (1901). — [4]) Ibid. **27**, 1).



5. Die Bildung primärer Hydrazine.

Eine allgemeine Reaktion zur Bildung primärer Hydrazine d alicyklischen Reihe ist von Kishner[1]) angegeben worden. Durch E wirkung von Brom auf die gesättigten primären Amine, welche d Aminogruppe an sekundärem Ringkohlenstoff enthalten, entstehen öli Dibromamine, welche die Gruppe —NBr_2 enthalten. Werden die mit Silberoxyd behandelt, so entstehen vorübergehend eigenartige, nic immer isolierbare, Hydrazone, welche durch Kochen mit verdünnte Salzsäure in das dem angewandten Amin entsprechende Hydrazin un Keton übergehen, z. B.:



Die Hydrazine sind in freiem Zustande ziemlich beständig. S reduzieren Metallsalzlösungen in üblicher Art leicht. Von alkalische Ferricyankaliumlösung werden sie zu den entsprechenden gesättigte Kohlenwasserstoffen oxydiert.

6. Alicyklische Sulfonsäuren.

Sulfonsäuren lassen sich, soweit bekannt, nicht durch direkt Sulfurierung mittels konzentrierter bzw. rauchender Schwefelsäure od Chlorsulfonsäure (vgl. S. 394) gewinnen. Dagegen dürfte wohl di allgemeine Reaktion zur Darstellung aliphatischer Sulfonsäure, welch auf der Oxydation von Merkaptanen beruht, gangbar sein, obwohl si noch nicht, wegen Mangel an alicyklischen Merkaptanen, allgemein studiert worden ist.

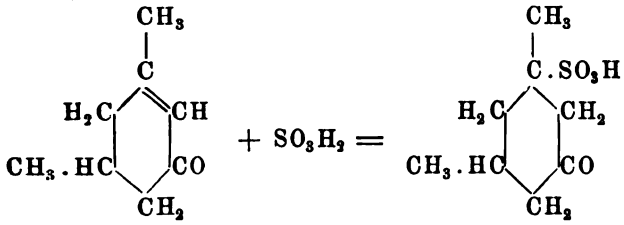
Dagegen lassen sich Alkalisalze alicyklischer Ketosulfon säuren durch Addition von Alkalibisulfit an $\alpha\beta$-ungesättigt Ketone dieser Reihe darstellen. Die erste Beobachtung dieser Ar wurde von [illegible] gemacht, welcher fand, daß konzentrierte Natrium

[illegible] 31, 872 (1898); Journ. prakt. Chem. [32 [illegible] 64 [illegible] Ann. Chem. Pharm. 275, 373 (1892 Ber. [illegible] 27 [illegible] (1894).

ltlösung auf das Methylcyklopentenon des Acetonöles unter Bildung in Wasser löslichen Salzes reagierte, woraus das ursprüngliche vermittelst Säuren nur viel schwieriger regeneriert werden te, als aus den gewöhnlichen Bisulfitverbindungen der Ketone. re Untersuchungen[1]) haben gezeigt, daß dieses Additionsvermögen β-ungesättigten Ketone eine ganz allgemeine Eigenschaft ist.

Wie ungesättigte aliphatische Aldehyde, nehmen die $\alpha\beta$-ungesät- Ketone auch freie schweflige Säure, beim Schütteln derselben risch bereiteter wässeriger Säure, auf (Reinecke und Knoeve- l[2]), z. B.:

Dimethyl-1, 3-cyklohexen-3-on-5 Sulfonsäure



Diese Sulfonsäuren bilden schwerflüssige Öle, die sich allmählich färben und in Alkohol sowie Wasser leicht, in Äther unlöslich . Durch Neutralisation mit Basen gehen sie in die entsprechenden über, von denen besonders die Baryumsalze gut kristallisieren. ntschieden bleibt bis auf weiteres, ob der Sulfonsäurerest dem β- dem α-Kohlenstoffatom angelagert wird.

7. Darstellungsreaktionen der alicyklischen Alkohole.

Alkohole der alicyklischen Reihe werden durch folgende Methoden lten:

a) Aus Halogenverbindungen.

Wegen der leicht erfolgenden Abspaltung von Halogenwasserstoff r. Wasser (vgl. S. 73) bei den sekundären und tertiären Halogen- bindungen, welche das Halogenatom am Ringkohlenstoff enthalten, r. der entsprechenden Alkohole, erfolgt die Bildung der Alkohole nur wierig, besonders wenn die Chloride und Bromide angewandt werden. Jodide reagieren bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen auf 30 bis 50° hter (bei höherer Temperatur wird das Produkt unter Bildung von tallischem Silber teilweise verharzt). Doch ist die Alkoholbildung h in diesem Falle keine vollständige, weil neben derselben (Formel 1.)

[1]) Vgl. betreffs der zugehörigen Beobachtungen bei Tiemann, Ber. eutsch. chem. Ges. 31, 3297 (1898), sowie bei Harries, Ann. Chem. rm. 330, 188 (1904). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 4040 (1904).

noch zwei andere Reaktionen verlaufen, welche zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen bzw. zu Äthern führen:

1. $C_nH_{2n-1}J + AgOH = C_nH_{2n-1}.OH + AgJ$;
2. $C_nH_{2n-1}J + AgOH = C_nH_{2n-2} + AgJ + H_2O$;
3. $2\,C_nH_{2n-1}J + Ag_2O = (C_nH_{2n-1})_2O + 2\,AgJ$.

Die nach Gleichung 2. verlaufende Reaktion ist meist vorherrschend.

Die Einwirkung von Silberacetat allein oder in Gegenwart von Eisessig geht, besonders unter Anwendung von Jodiden, schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Doch tritt bald ein Gleichgewichtszustand ein und die Reaktion wird erst durch Erhitzen auf 120° vollständig. Dabei bildet sich zwar das Acetat eines cyklischen Alkohols, manchmal liegt aber kein primäres Produkt vor, weil an dem sekundären Alkohol unter Wasserabspaltung intermediär ein ungesättigter Kohlenwasserstoff entstehen kann, an den nachher Essigsäure unter Bildung des Acetats eines tertiären Alkohols (vgl. unten beim Verfahren f) addiert wird.

In gleicher Weise wirkt Kaliumacetat und Eisessig bei 200 bis 210°. Wegen der höheren Temperatur treten bei dieser Reaktion ungesättigte Kohlenwasserstoffe bzw. Umlagerungen noch leichter ein.

Reines Wasser, eventuell unter Zusatz von Bleihydroxyd, erzeugt bei 100 bis 130° vorzugsweise ungesättigten Kohlenwasserstoff.

b) Durch Reduktion von Ketonen.

Diese Methode ist die am meisten angewandte und liefert bei richtiger Ausführung überhaupt gute Ausbeuten. In allen Fällen wird metallisches Natrium angewandt, nicht Natriumamalgam; die nebenbei verlaufende Pinakolinbildung:

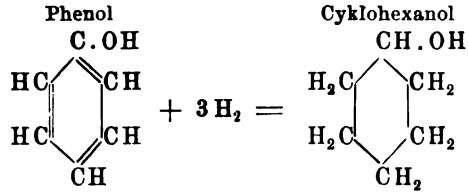
$$\begin{matrix} C_nH_{2n}:CO \\ \\ C_nH_{2n}:CO \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} C_nH_{2n}:C.OH \\ \quad | \\ C_nH_{2n}:C.OH \end{matrix}$$

ist niemals zu vermeiden. Man bringt die ätherische oder alkoholisch-ätherische (1 : 1) Lösung des Ketons auf Wasser und trägt die dreifache theoretische Menge von Natrium ein. Während der Reaktion gießt man von Zeit zu Zeit die gebildete Natronlauge ab und ersetzt sie durch Wasser. Oder man wendet besser als untere Flüssigkeit eine Kaliumcarbonatlösung, als obere eine Lösung des Ketons in gleichen Teilen Alkohol und Äther an. Die Lösung des entstandenen Alkohols wird erst mit Wasser, dann mit Natriumbisulfit gewaschen, über festem Natron getrocknet und nach Verjagung des Lösungsmittels fraktioniert. — Bei der Darstellung der höher siedenden Alkohole trägt man nach Markownikow[1]) Natrium (die dreifache theoretische Menge) in die

[1]) Ann. Chem. Pharm. 301, 195 (1898).

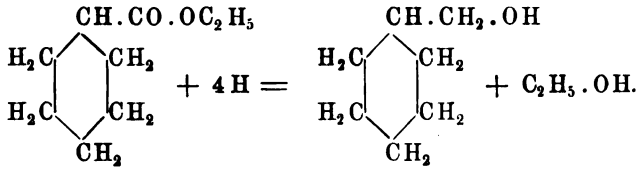
[illegible]dende, absolut alkoholische Lösung des Ketons allmählich ein; das [illegible]ungsmittel ist in einer solchen Menge zu verwenden, daß beim [illegible]den alles Natrium in Lösung geht. Nach beendeter Reaktion destil[illegible]rt man den größten Teil des Lösungsmittels ab, mischt den Rück[illegible]and mit dem gleichen Volumen Wasser, und setzt verdünnte Schwefel[illegible]ure bis zur nur noch schwach alkalischen Reaktion zu. Der eventuell [illegible]it Äther abgehobene Alkohol wird noch mit Glaubersalzlösung ge[illegible]aschen, über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und über [illegible]aryt fraktioniert.

c) Durch Hydrierung von einwertigen Phenolen, beim [illegible]eiten ihrer mit Wasserstoff beladenen Dämpfe über fein ver[illegible]eiltes Nickel (Sabatier und Senderens[1]), vgl. S. 81), z. B.:



Bei 215 bis 230° entsteht dabei ein Gemisch von viel Cyklohexanon und wenig Cyklohexanol; durch nochmaliges Leiten der Dämpfe des Gemisches zusammen mit Wasserstoff über Nickelschwamm bei einer Temperatur von 140 bis 145° entsteht Cyklohexanol als einziges Produkt. In ähnlicher Weise hat Brunel[2]) das Phenol, die drei Kresole, Thymol und Carvakrol bei einer Temperatur von 170 bis 185° mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Nickelschwamm hydriert.

d) Primäre Alkohole lassen sich nach dem von Bouveault und Blanc[3]) entdeckten allgemeinen Verfahren darstellen, welches auf der Reduktion der Carbonsäureester mit Natrium und Alkohol beruht. In dieser Weise ist der Cyklohexylcarbinol aus dem Cyklohexancarbonsäureester erhalten worden:



e) Aus den primären Aminen mit salpetriger Säure.

Auch diese Methode liefert ein gutes Resultat. Man kocht die Lösung der Base als salzsaures Salz mit Natriumnitrit unter Rückflußkühlung; diese Lösung muß konzentriert und von neutraler Reaktion

[1]) Compt. rend. **137**, 1025 (1903). — [2]) Ibid. **137**, 1268 (1903); vgl. Hollemann, Chem. Centralbl. **1904**, I, 727. — [3]) Compt. rend. **136**, 1676 (1903); **137**, 60 (1903); Bull. soc. chim. [3] **31**, 748 (1904).

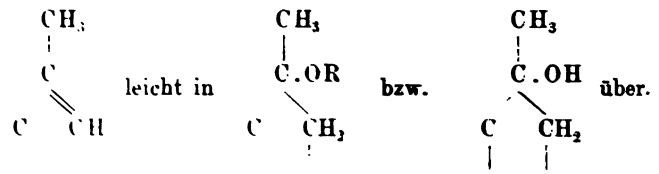
sein. Nach mehrere Stunden hindurch fortgesetztem Kochen wird d gebildete Alkohol abdestilliert und der Rückstand einige Stunden wei gekocht usw. Die ganze Prozedur dauert gewöhnlich nicht weni als 20 Stunden. Das rohe Destillat wird zur Entfernung beigemeng Salpetersäureesters mit Natronlauge gekocht, eventuell aufgelöste Natr salze der oberen Schicht mit Wasser entzogen, worauf unzersetz Amin durch Schütteln mit konzentrierter, mit Schwefelsäure angesäuer Glaubersalzlösung entfernt wird. Der Alkohol wird wie oben getrock und nachher rektifiziert.

f) Durch Anlagerung von Wasser an ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Diese Umwandlung findet in einigen Fällen, z. B. bei Terpen beim Stehen oder durch Kochen mit verdünnten Säuren, besonder Schwefelsäure statt. Als klassisches Beispiel führen wir die Bildu von Terpin aus dem Pinen an (S. 167), wobei Terpinhydrat primär gebildet wird:

$$\underset{\text{Pinen}}{C_{10}H_{16}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Terpinhydrat}}{C_{10}H_{19}(OH)_3} = \underset{\text{Terpin}}{C_{10}H_{18}(OH)} + H_2O.$$

Viele ungesättigte Kohlenwasserstoffe addieren beim Erhitzen m organischen Säuren, wie Essigsäure, Benzoësäure, Oxalsäure, in Gege wart von Schwefelsäure jene Säuren und bilden Ester derselben, woraus dann die Alkohole beim Verseifen erhalten werden können. Besonders leicht geschieht dies, wenn die doppelte Bindung des betreffenden Kohlenwasserstoffs im Ringe liegt und die Möglichkeit zur Bildung eines tertiären Alkohols vorliegt; es geht z. B. die Atomgruppierung



In dieser Weise entsteht nach **Bertram und Wahlbaum**[1]) der Essigsäureester des tertiären Isoborneols sehr leicht durch Erwärmen von Camphen mit Eisessig und 50prozentiger Schwefelsäure bei 50 bis 60°.

Durch Anlagerung unterchloriger Säure an ungesättigte Kohlenwasserstoffe

zu sekundären Chlorhydrinen, woraus durch Reduktion Alkohole erhalten werden können. Diese indirekte Methode ist indes nur von geringer praktischer Anwendbarkeit.

Tertiäre Alkohole entstehen in guter Ausbeute aus ungesättigten Verbindungen vermittelst ver-

unter Kaliumpermanganatlösung bei 0° (Reaktion von Wagner[1]).

Diese für die Chemie der Terpene äußerst wichtige Reaktion ist theoretischen Teil mehrmals erwähnt worden. Zu ihrer Ausführung spendiert man die ungesättigte Verbindung in verdünnter Sodalösung, rft Eisstücke hinein oder hält sonst die Temperatur bei etwa 0°, und gt unter Umschütteln oder Turbinierung die berechnete Menge ein-ozentiger Kaliumpermanganatlösung hinzu. Bei der Oxydation fester ohlenwasserstoffe verflüssigt man sie vorher mit wenig Benzol oder troläther.

i) Zweiwertige Alkohole entstehen ferner unter einer auf inakolinbildung beruhenden Ringschließung gewisser alipha-ischer Diketone bei der Reduktion derselben mit Natrium und euchtem Äther[2]):

$$H_2C\begin{cases}CH_2.CH_2.CO.CH_3\\CH_2.CH_2.CO.CH_3\end{cases} + 2H = H_2C\begin{cases}CH_2.CH_2.C(OH).CH_3\\CH_2.CH_2.C(OH).CH_3\end{cases}.$$

Zugleich entsteht das normale Reaktionsprodukt, der aliphatische Glykol. Die Reaktion hat wenig Anwendung gefunden, teils wegen der schwierigen Beschaffung der Diketone, teils weil sich die beiden Glykole schwierig voneinander trennen lassen.

8. Bildung der Aldehyde und Ketone.

Aldehyde der alicyklischen Reihe sind nur in einer beschränkten Anzahl bekannt. Sie entstehen durch Oxydation primärer Alkohole, sowie durch Destillation von Calciumsalzen der entsprechenden Säuren mit Calciumformiat. In letzterer Weise ist z. B. das Aldehyd der Isolauronolsäure von Blanc[3]) erhalten worden. Ferner werden Aldehyde ausnahmsweise durch Kondensation olefinischer Aldehyde, sowie durch Spaltung komplizierterer Verbindungen dargestellt. Auch die Grignardsche Reaktion ist zur Darstellung von Aldehyden anwendbar (Tschitschibabin[4]).

Die Ketone bilden, wie oben mehrmals erwähnt (vgl. S. 93 u. 401), ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Körperklassen. Außer als Nebenprodukte bei der Darstellung von Aminen aus den Nitroderivaten (S. 402), entstehen die Ketone:

a) Durch trockene Destillation von Calciumsalzen der zweibasischen, gesättigten, aliphatischen Säuren nach der Methode von J. Wislicenus (vgl. S. 86).

[1]) Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 1230; 3343 bis 3360 (1888); 23, 2311 (1890); 27, 2270 (1894). — [2]) Kipping u. Perkin, Journ. chem. Soc. 59, 214 (1891); J. Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 302, 194 (1898). — [3]) Ann. Chim. Phys. [7] 18, 181 (1899). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 850 (1904).

In dieser Weise gelingt es, Ketone mit 5 bis 8 Kohlenstoffatom im Ringe zu erhalten, je nachdem Adipinsäuren, Pimelinsäuren, Ko säure oder Azelaïnsäure angewandt werden.

Die Cyklopentanone und Cyklohexanone entstehen am leichte und in bester Ausbeute; mit steigender Gliederzahl des Ringes tritt Menge des Ketons bedeutend zurück. Man neutralisiert die betre den Säuren der Oxalsäurereihe mit Kalkmilch, verdampft zur Tro und destilliert nicht zu große Mengen der Masse aus Glas-, besser Kupferretorten. Je gleichmäßiger die Erhitzung ist und je niedri die Zersetzung stattfindet, desto besser wird die Ausbeute; sie w daher durch Hinzumischen irgend eines wärmeleitenden, indifferen Materials, wie gut gereinigten Eisenpulvers, erheblich gesteigert.

Ketone entstehen durch vorsichtiges Erhitzen der freien zwe basischen Säuren über ihren Schmelzpunkt; z. B.:

$$H_2C\begin{cases}CH_2.CO_2H\\CH_2.CH_2.CO_2H\end{cases} = H_2C\begin{cases}CH_2.CO\\CH_2.CH_2\end{cases} + CO_2 + H_2O.$$

Je länger die Kohlenstoffkette ist, desto weniger wird von d Keton gebildet. Während Adipinsäure eine gute Ausbeute von Cykl pentanon gibt, zerfällt die Korksäure hauptsächlich in normale Hept säure sowie in eine ungesättigte Säure, und liefert nur winzige Men von Suberon[1]).

b) Cyklische Ketone der Cyklopentan- und Cyklohexanreihe s in den höher siedenden Fraktionen des Acetonöles vorhanden Doch ist ihre Reindarstellung mit erheblichen Schwierigkeiten verbund

c) Eine indirekte Darstellungsweise dieser Ketone bildet die durc Natrium bewirkte innere Kondensation von zweibasische Säuren der Adipin- und Pimelinsäurereihe (Dieckmann[2]) welche schon früher (S. 88) besprochen wurde.

Die aus dem zuerst gebildeten cyklischen β-Ketonsäureester e haltene Säure gibt leicht Kohlensäure ab und geht in das Keton üb z. B.:

$$\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2.CO_2R\\|\\CH_2.CH_2.CO_2R\end{matrix} + Na = \begin{matrix}CH_2.CH_2.CH.CO_2R\\|\quad\quad|\\CH_2.CH_2.CO\end{matrix} + R.ONa.$$

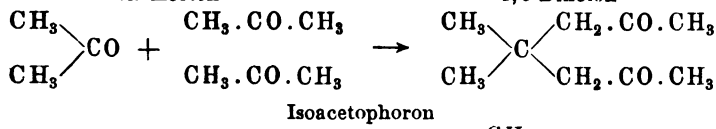
$$\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH.CO_2H\\|\quad\quad|\\CH_2.CH_2.CO\end{matrix} = CO_2 + \begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\|\quad\quad|\\CH_2.CH_2.CO\end{matrix}.$$

d) Mehrere Reaktionen, welche zur Bildung von ungesättigte Ketonen führen, wurden im theoretischen Teil angeführt (S. 89 u

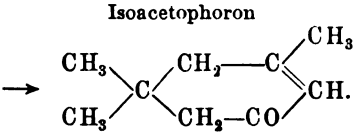
[1]) Aschan, Privatmitteilung. — [2]) Vgl. Looft, Ber. d. deutsch. che Ges. 27, 1542 (1894); Metzner und Vorländer, ibid. 31, 1885 (1898). [3]) Ibid. 27, 103, 2475 (1894); 33, 2670 (1900); Ann. Chem. Pharm. 317, (1901).

[illegible]). Es erleiden solche aliphatische 1,5-Diketone, welche Methyl zu einer Ketongruppe benachbart enthalten, unter Wasserabspaltung eine Ringschließung. Hierher gehört z. B. die Bildung von Isoacetophoron oder Trimethyl-1, 1, 3-cyklohexen-3-on-5 durch Kondensation von Aceton mittels Kalk. Es treten, wie Kerp[1]), sowie Bredt und Kübel[2]) gezeigt haben, zunächst 3 Mol. Aceton zu einem 1, 5-Diketon zusammen, aus welchem das Isoacetophoron unter intramolekularer Wasserabspaltung entsteht:

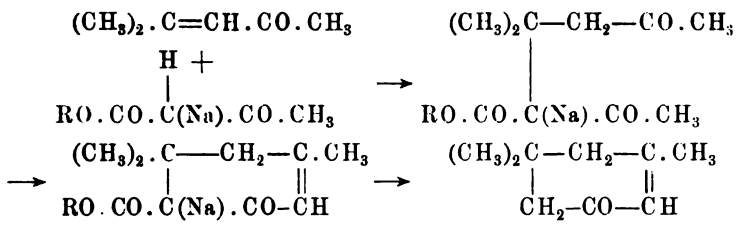
3 Mol. Aceton → 1,5-Diketon



Isoacetophoron



e) Sekundär entstehen ungesättigte Ketone aus den entsprechenden β-Ketonsäureestern, welche allgemein durch Anlagerung von Natriumacetessigester an α-β-ungesättigte Ketone der aliphatischen Reihe gebildet werden (Knoevenagel). Zunächst treten wohl auch hier aliphatische 1,5-Diketonsäureester auf, welche dann einer cyklischen Kondensation unterliegen. Als Beispiel mag die Synthese des oben erwähnten Isoacetophorons aus Mesityloxyd und Natriummalonsäureester dienen[3]):

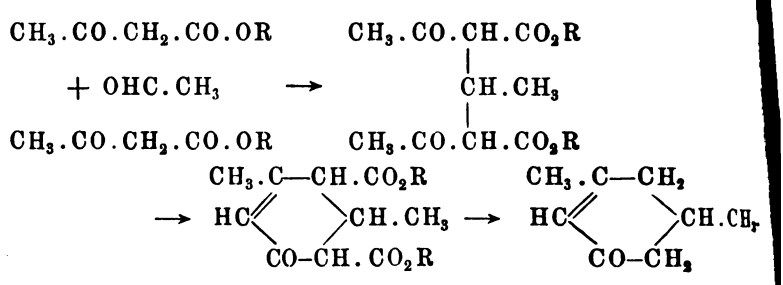


Die Zwischenprodukte sind jedoch nicht isoliert worden.

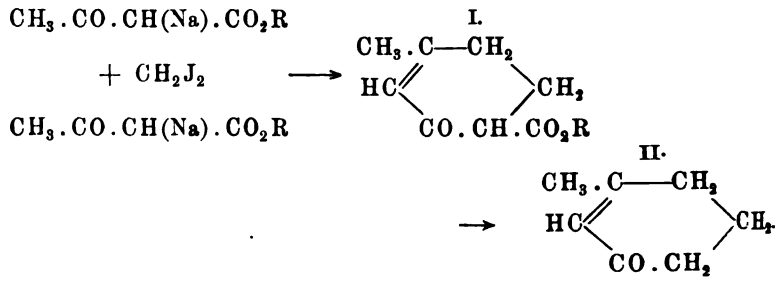
Ungesättigte Ketone der Cyklohexanreihe entstehen ferner aus den aliphatischen α, α-Diacetylglutarsäureestern, welche, durch Kondensation von zwei Molekülen Acetessigester mit Aldehyden gebildet, leicht unter Ringschluß reagieren. Die intermediär auftretenden Ketodicarbonsäureester gehen bei der Verseifung in die Cyklohexenone über (Knoevenagel[4]), eine sehr ausgiebige Methode zur Darstellung der letzteren, z. B.:

---

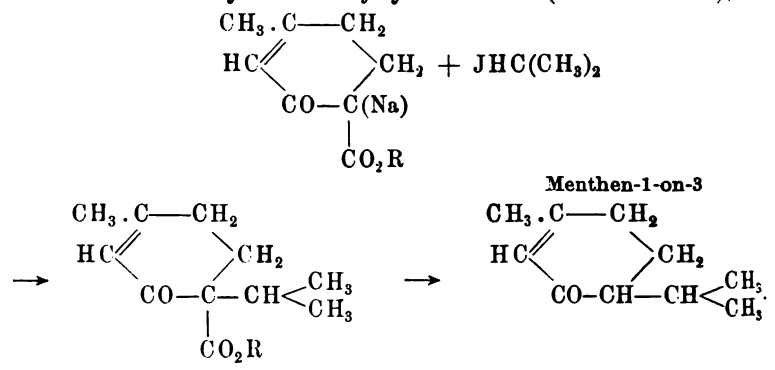
[1]) Ann. Chem. Pharm. **290**, 123 (1896); Kerp und Müller, ibid. **299**, 193 (1898). — [2]) Ibid. **299**, 160 (1898). — [3]) Knoevenagel und Fischer, ibid. **297**, 134 (1897). — [4]) Ibid. **281**, 25 (1894); **288**, 321 (1896); **297**, 113 (1897); **303**, 223 (1899); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 4461 (1904).



Die α-α-Diacetylglutarsäureester entstehen ferner durch Einwirkung von Methylenjodid und analoger Dihalogenverbindungen auf zwei Moleküle Natriumacetessigester. Aus Methylenjodid resultiert z. B. zunächst Methyl-1-cyklohexen-1-on-3-carbonsäure-4-ester (I.) und seine tautomere Enolform (Hagemann[1]). Beide geben beim Verseifen Methyl-1-cyklohexen-1-on-3 (II.):



Aus dem Cyklohexenoncarbonsäureester bzw. seiner Natriumverbindung erhält man mit Alkyljodiden 4-alkylierte Ester und aus denselben höher alkylierte Methylcyklohexenone (Callenbach[2]), z. B.



Auch aliphatische 1,7-Ketone gehen, wie Perkin jun.[3]) fand in ungesättigte alicyklische Ketone über, doch ist die Ketogruppe hier extracyklisch, z. B.:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 876 (1893). — [2]) Ibid. **30**, 639 (1897). — [3]) Kipping und Perkin, Journ. chem. Soc. **57**, 16 (1890).

2, 8-Diketononan

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3 \\ | \\ CH_2.CH_2.CO.CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2.CH_2.C.CO.CH_3 \\ | \quad\quad\quad \| \\ CH_2.CH_2.C.CH_3 \end{array} + H_2O.$$

Über die Bildung ungesättigter arylierter Ketonalkohole vgl. unter arylierten Cyklohexenonen [1]).

f) Diketone entstehen nach ähnlichen Umwandlungen, wie die unter c) und d) beschriebenen.

Man erhält z. B. Cyklohexandion-1,4 (1,4-Diketohexamethylen) durch Kondensation von 2 Mol. Bernsteinsäureester zu Succinylbernsteinsäureester, vermittelst Natrium bzw. Natriumäthylat. Die daraus durch Verseifen gewonnene freie Säure, welche eine $\beta\beta$-Diketodicarbonsäure darstellt, spaltet leicht Kohlensäure ab (S. 55):

$$\begin{array}{l} RO_2C.CH_2.CH_2.CO.OR \\ \\ RO.CO.CH_2.CH_2.CO_2R \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} RO_2C.CH.CH_2.CO \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ \quad CO.CH_2.CH.CO_2R \end{array}$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} HO_2C.CH.CH_2.CO \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ \quad CO.CH_2.CH.CO_2H \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.CH_2.CO \\ | \quad\quad\quad | \\ CO.CH_2.CH_2 \end{array} + 2\,CO_2.$$

In den Succinylbernsteinsäureester können vorher zwei Alkyle eingeführt werden; somit gelingt es, homologe Cyklohexandione darzustellen (v. Baeyer).

Von δ-Ketonsäuren der aliphatischen Reihe gelangt man nach der Methode d) unter Ringschließung zu Cyklohexandionen mit den Ketongruppen in Stellung 1,3 (Vorländer), z. B.:

Acetylbuttersäure — Dihydroresorcin

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.OH \\ | \\ CH_2.CH_2.CO.CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.CO.CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2.CH_2.CO \end{array} + H_2O.$$

Durch Anlagerung von Natriummalonsäureester an $\alpha\beta$-ungesättigte Ketone, wie Mesityloxyd, entstehen Carbonsäureester von 1,3-Cyklohexandionen [2]):

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!C{=}CH.CO.CH_3 \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!C{-}CH_2{-}CO$$

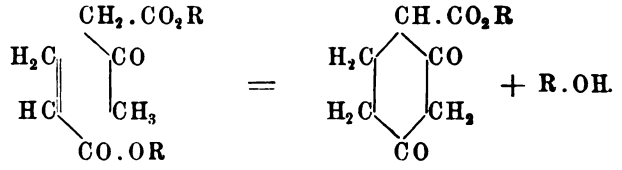
$$\begin{array}{l} CHNa.CO.OR \\ | \\ CO_2R \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} \quad | \quad\quad\quad \diagdown \\ CH{-}\!-\!-CO \quad\quad CH_2 + R.OH. \\ | \quad\quad\quad \diagup \\ CO_2R \end{array}$$

Auch bei der Kondensation von $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren mit

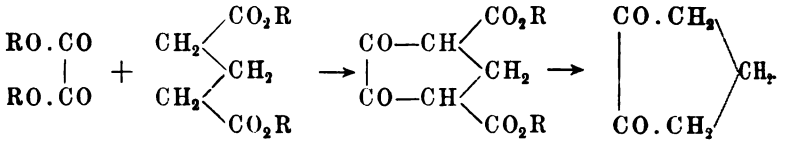
---

[1]) Garner, Americ. chem. Journ. 31, 143 (1904); Chem. Centralbl. 1904, I, 806. — [2]) Michael, Journ. prakt. Chem. [2] 35, 349 (1887); 43, 390 (1891); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 2126 (1894); Bredt, ibid. 24, 603 (1891); Vorländer, Ann. Chem. Pharm. 294, 253 (1896).

Acetessigester und Analogen gelangt man zu Carbonsäureestern von Cyklohexandion-1, 3:



Diketone mit benachbarter Stellung der Carbonylgruppen entstehen nach Dieckmann[1]) durch Kondensation von Oxalsäureester mit Estern anderer zweibasischer Säuren in Gegenwart von Natriumäthylat. Aus den zunächst entstandenen Diketodicarbonsäureestern resultieren $\beta\beta$-Diketodicarbonsäuren, welche leicht Kohlendioxyd abspalten, z. B.:



9. Die Bildung der Nitrile.

Alicyklische Nitrile entstehen nach den allgemeinen Methoden, wie durch Erhitzen der trockenen Ammoniumsalze der Säuren, durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd oder Phosphorchloriden auf Amide usw. Die Bildung monocyklischer Nitrile durch Aufspaltung der dicyklischen Ketoxime wurde schon im theoretischen Teil ausführlich behandelt (S. 245 ff.).

Aus den Halogenverbindungen, welche das Halogenatom am Ringe enthalten, entstehen dieselben durch Einwirkung von Cyankalium nur schwierig, weil letzteres vorzugsweise Halogenwasserstoff abspaltet, unter Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Das chemische Verhalten dieser Körperklasse entspricht völlig dem der aliphatischen Nitrile. Durch Verseifen gehen sie in Säureamide und weiter in Säuren über. Erstere treten beim Kochen der Nitrile mit alkoholischem Kali fast regelmäßig auf. Natrium und Alkohol führen die Nitrile in primäre Amine über.

10. Bildungsmethoden der Carbonsäuren.

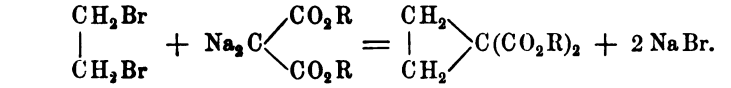
Die Carbonsäuren der alicyklischen Reihe entstehen durch folgende allgemeine Methoden:

---

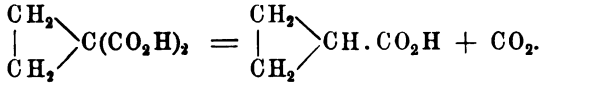
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1470 (1897); **32**, 1933 (1899); Komppa, ibid. **34**, 2472 (1902).

a) Einwirkung von Alkylenbromiden auf Natriummalonsäureester und Natriumacetessigester bzw. Analogen.

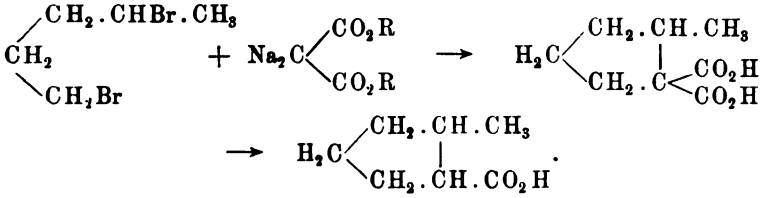
Diese von Perkin jun. und seinen Schülern angewandte Reaktion ist in dem theoretischen Teile (S. 20 ff.) ausführlich behandelt. Eins der ersten Beispiele dieser Reaktion war das folgende[1]):



Die Ester, welche durch Einwirkung von Alkylenbromiden auf die alkoholische Lösung des mit zwei Molen Natriumäthylat versetzten Malonsäureesters entstehen, werden nachher hydrolysiert und die 1,1-Dicarbonsäuren durch Destillation in die Monocarbonsäure verwandelt:



Ähnlich entsteht z. B. die Methylcyklopentancarbonsäure aus intermediär gebildeter 1,1-Dicarbonsäure (Perkin und Colman[2]):



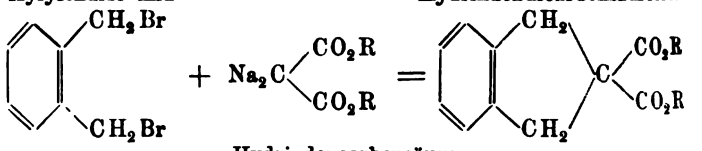
Betreffs der Bildung von Säuren der Cyklopropan- und Cyklobutanreihe nach dieser Methode hat Ipatjeff[3]) auf Grund seiner Untersuchungen folgende Regelmäßigkeiten festgestellt: 1. Dibromide, in welchen die Bromatome an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen, geben Säuren der Trimethylenreihe nur dann, wenn die beiden Bromatome sich an primären Kohlenstoffatomen, oder das eine sich am primären, das zweite am sekundären Kohlenstoffatom vorfindet. — 2. Befinden sich die beiden Bromatome an benachbarten Kohlenstoffatomen, das eine in primärer, das andere in tertiärer oder beide in sekundärer Stellung, so werden keine Säuren, sondern ungesättigte Bromide erhalten. Sitzen die Bromatome am sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom, so erhält man, außer dem ungesättigten Bromid, den entsprechenden Äthylenkohlenwasserstoff und Acetylentetracarbonsäureester. — 3. Befinden sich die Bromatome in β-Stellung zueinander, so erhält man Säuren des Tetramethylens, wenn beide Bromatome an primären Kohlenstoffatomen sitzen oder das eine am primären, das

[1]) Perkin jun., Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 54 (1884). — [2]) Ibid. **21**, 739 (1888); Journ. Chem. Soc. **53**, 194 (1888). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 351 (1902); Chem. Centralbl. **1902**, II, 106.

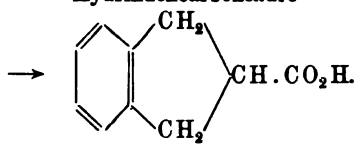
andere am sekundären. Befindet sich das eine Bromatom in tertiär Stellung, so erhält man ungesättigte γ-substituierte Malonsäuren.

Die Methode a) ermöglicht auch die Darstellung von alicyklisch Carbonsäuren, welche den Benzolring kondensiert enthalten, z. B.:

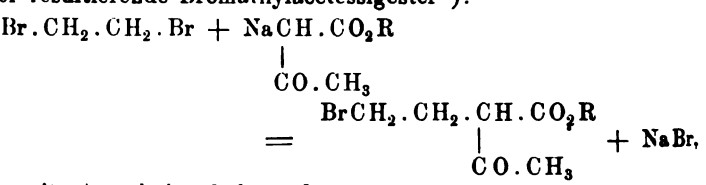
o-Xylylendibromid — Hydrindendicarbonsäureester



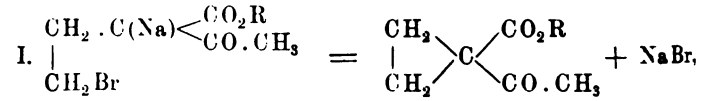
Hydrindencarbonsäure



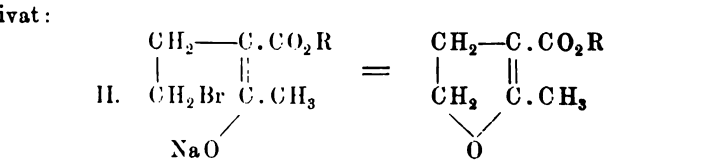
Wenn bei diesen Synthesen der Malonsäureester durch Acetes ester, Benzoylessigester oder Acetondicarbonsäureester ersetzt wird, entstehen als primäre Produkte halogenisierte Ketoncarbonsäuree welche durch weitere Einwirkung von Natriumäthylat in zweierlei reagieren können. Es bildet z. B. der aus Äthylenbromid und Acetes ester resultierende Bromäthylacetessigester[1]):



einerseits Acetyltrimethylencarbonsäureester:



andererseits nach vorhergehender Enolisierung folgendes Dihydrofu derivat:

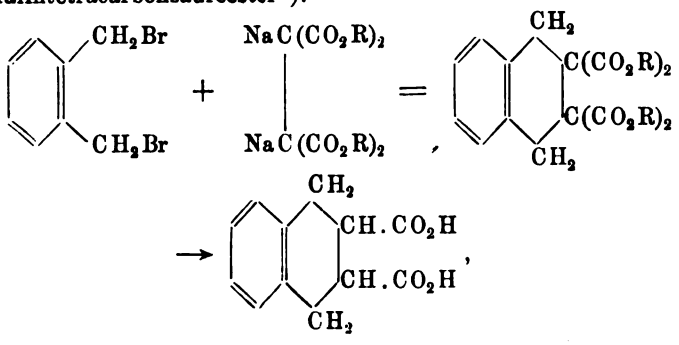


Bei der Anwendung von Äthylenbromid und Natriumbenzoyles ester entsteht nach Reaktion I. der Benzoyltrimethylencarbonsäuree während durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessig gar kein Acetyltetramethylcarbonsäureester erhalten wird. Die

[1]) Perkin jun., Journ. chem. Soc. **47**, 850 (1885); Perkin u. Fr **51**, 833 (1887); Perkin u. Marshall, **59**, 878 (1891).

tion verläuft ausschließlich in der von Reaktion II. angezeigten Richtung.

Eine Modifikation des obigen Verfahrens zur Ringschließung besteht in der Einwirkung von Alkylenhalogenen und ähnlich konstituierten Dihalogenverbindungen auf die Dinatriumverbindung des Äthantetracarbonsäureesters. Es führt z. B. das o-Xylylenbromid zu Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureester[1]):



woraus dann durch Verseifung und Kohlendioxydabspaltung Tetrahydronaphtalindicarbonsäure hervorgeht.

b) Natriummalonsäureester kondensiert sich mit einfach halogenisierten ungesättigten Säuren der Fettreihe zu Carbonsäuren der Trimethylenreihe[2]).

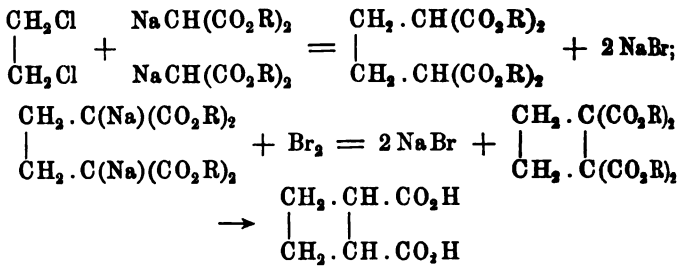
Es hat sich z. B. das von Hjelt[3]) aus α-Chlorkrotonsäureester sowie von Michael[4]) aus α-Bromcrotonsäureester und Natriummalonsäureester erhaltene Einwirkungsprodukt $C_4H_5(CO_2C_2H_5)_3$ als Methyl-1-cyklopropan-2,3,3-tricarbonsäureester erwiesen (Preisweek[5]). Die Kondensation findet nach folgender Gleichung statt:

$$CH_3.CH:CBr.CO_2R \quad Na.CH(CO_2R)_2 \quad = \quad CH_3.CH{-}CH.CO_2R \;/\; C(CO_2R)_2 \quad + NaBr.$$

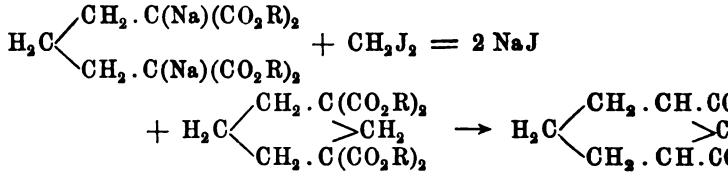
c) Einwirkung von Brom, Jod oder Methylendijodid auf die Dinatriumverbindungen aliphatischer Alkylendimalonsäureester.

Auch diese Methode wurde von Perkin jun. entdeckt. Aus Äthylenchlorid und zwei Molekülen Natriummalonsäureester entsteht der Butantetracarbonsäureester, der mit Brom behandelt Cyklobutan-1, 1, 2, 2-tetracarbonsäureester liefert; daraus resultiert schließlich Cyklobutan-1, 2-dicarbonsäure[6]):

[1]) v. Baeyer und Perkin jun., Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 448 (1884). — [2]) Vgl. Buchner, Ann. Chem. Pharm. **284**, 202 (1895). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2833 (1884). — [4]) Ibid. **20**, R. 140 (1887). — [5]) Ibid. **36**, 1085 (1903). — [6]) Perkin jun., Journ. chem. Soc. **51**, 241 (1885); **57**, 18 (1890); **65**, 578 (1894).

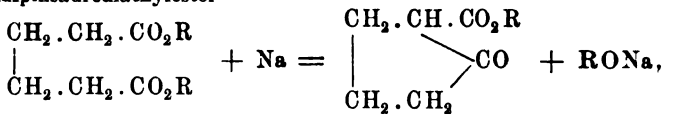


Als weiteres Beispiel mag angeführt werden, daß der aus T methylenbromid und Natriummalonsäureester analog entstehende Pent tetracarbonsäureester in Form seiner Dinatriumverbindung mit Methyl jodid Cyklohexan-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäureester und ferner Cyklohex 1, 3-dicarbonsäure liefert[1]):



d) Durch die von Dieckmann aufgefundene, S. 412 erwäl Kondensation von Estern zweibasischer Säuren unter E wirkung von Natrium werden cyklische β-Ketomonocarb säureester erhalten, z. B.:

Adipinsäurediäthylester



woraus durch geeignete Umwandlungen Monocarbonsäuren ohne K gruppe erhalten werden könnten. Bis jetzt hat indes der letztere der Synthese nur theoretisches Interesse.

Ungesättigte β-Ketonmono- bzw. -dicarbonsäureester entst durch die S. 413 ff. erwähnten Kondensationen, beanspruchen aber eig lich nur wegen ihres leicht erfolgenden Überganges in ungesät cyklische Ketone Beachtung.

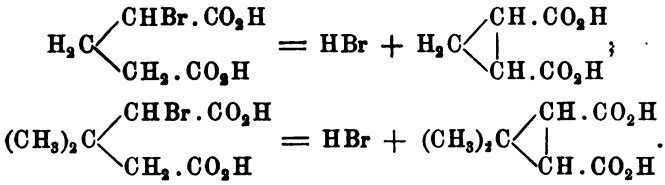
Über die Bildung von Ketonsäuren der Cyklobutanreihe vgl. S.

e) Durch Halogenwasserstoffabspaltung aus mo bromierten Säuren bzw. deren Estern resultieren unter ständen cyklische Carbonsäuren.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Ester α-m bromsubstituierter Glutarsäuren und ihrer Homologen bilden sic besonderen Fällen, statt einer ungesättigten Säure, Dicarbonsäuren

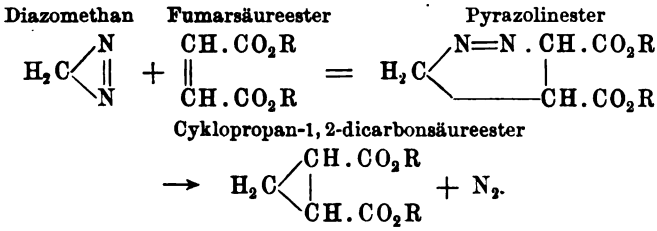
[1]) Perkin jun., Journ. chem. Soc. 59, 798 (1891).

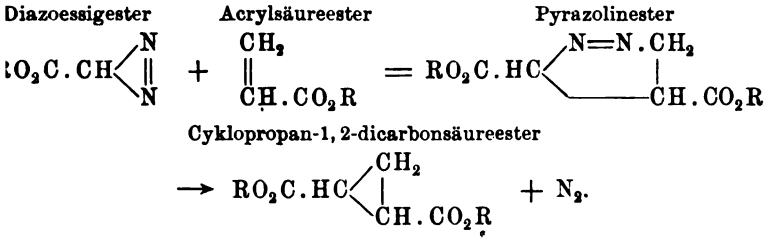
imethylentypus (Perkin jun.). Es sei hier die Bildung von Cyklo-opandicarbonsäure-1, 2[1]) und Dimethyl-3, 3-cyklopropandicarbon-ure-1, 2 (Caronsäure[2]) erwähnt:



Unentschieden ist bisher, ob auch die Monobromsubstitutions-odukte aus der Adipin- bzw. Pimelinsäurereihe derselben Ring-ließung fähig sind.

f) Carbonsäuren des Cyklopropans werden durch eine eressante Reaktion erhalten, welche von Buchner entdeckt worden . Nach derselben[3]) vereinigen sich Diazomethan bzw. Diazoessig-ureester mit den Estern ungesättigter Carbonsäuren der iphatischen Reihe zu Pyrazolincarbonsäureestern, welche im Erhitzen Stickstoff abgeben und Derivate des Cyklopropans fern (vgl. S. 82 ff.). Als Beispiel seien erwähnt:



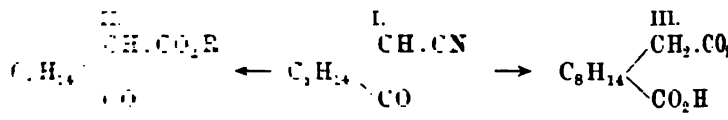


g) Aus den Säurenitrilen durch Hydrolyse.

Die praktische Bedeutung dieser Reaktion wird dadurch beein-ächtigt, daß viele Nitrile nur aus den Säuren selbst erhalten werden nnen (vgl. S. 416). Doch ist eine Menge ungesättigter Säuren, wie

[1]) Perkin und Bowtell, Proc. chem. Soc. **1899**, 241. — [2]) Perkin und orpe, Journ. Chem. Soc. **75**, 48 (1899). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. , 703 (1890); Buchner und Papendieck, Ann. Chem. Pharm. **284**, 212 395); v. Pechmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1891 (1894).

die Campholensäuren, Fencholensäuren usw., aus ihren durch Anlagerung von Blausäure an cyklische Ketoxime resultierenden Nitrilen in beliebiger Menge nach dieser Methode darstellbar. Ein weiteres Beispiel von theoretischem und praktischem Interesse bietet die Darstellung der Camphocarbonsäure und der Homocamphersäure aus dem Campher. Durch Einwirkung von Chlorcyan auf den Natriumcampher entsteht Cyancampher (I.), welcher einerseits durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure in Camphocarbonsäureester (II.), andererseits beim Kochen mit Kalilauge in Homocamphersäure (III.) verseift wird (Haller[2]):



b) Oxycarbonsäuren entstehen aus den cyklischen Ketonen durch Anlagerung von Cyanwasserstoff und Verseifung der Oxynitrile.

Zur Darstellung der Oxynitrile läßt man auf die ätherische Lösung des Ketons Cyankalium und Salzsäure unter Kühlung einwirken (Gärtner[3]). Die von Spiegel[4]) beim Suberon zuerst ausgeführte Reaktion führt, unter Ersatz der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff, wieder zu Polymethylencarbonsäuren. Diese Umwandlung erfolgt durch Erhitzen der Oxycarbonsäure, entweder mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 120 bis 125° und Reduktion der chlorierten Carbonsäure, oder mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei etwa 200°, wobei die Carbonsäure direkt entsteht.

i) Eine sehr wichtige Methode zur Darstellung von cyklischen Carbonsäuren der Cyklohexanreihe besteht in der Hydrierung von Benzolcarbonsäuren.

Die Hydrierung erfolgt bei Anwendung von Natriumamalgam stufenweise, wobei zunächst teilweise hydrierte, ungesättigte Säuren entstehen (v. Baeyer und seine Schüler); hierüber ist in dem allgemeinen Teil ausführlich berichtet worden (S. 39 und 45) oder sie kann in einer Operation bis zur letzten Stufe, und zwar durch Anwendung von metallischem Natrium und Amylalkohol (Markownikow, S. 52) durchgeführt werden. In letzterem Falle unterliegen auch Oxy- und Aminoderivate aromatischer Carbonsäuren der Verwandlung in die entsprechenden Cyklohexanverbindungen (Einhorn und seine Schüler, S. 52 ff.).

Die Einführung von zwei additionellen Wasserstoffatomen gelingt in besonderen Fällen, z. B. bei der Phtalsäure, Terephtalsäure und

[2]) Haller, Compt. rend. 102, 1477 (1886); Minguin, ibid. 112, [illegible] (1891). [3]) Ber. 109, 88, 112 (1889); 122, 446 (1896). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 219, [illegible] (1883). [5]) Ibid. 211, 117 (1882); vgl. Buchner, Versuche, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 2949 (1897); 31, 399 (1898).

Naphtoësäuren, unter Anwendung von Natriumamalgam und Kohlensäure (v. Baeyer). Als Beispiel sei die Hydrierung der Terephtalsäure, wobei $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure als erstes Produkt entsteht, hier angeführt[1]).

Eine 7prozentige, schwach alkalische Lösung von Terephtalsäure in Natronlauge (z. B. aus 5 g Terephtalsäuremethylester mit 12 g Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,22 und der dreifachen Menge Wasser unter Kochen bereitet und von dem Methylalkohol befreit) wird mit Kohlensäure gesättigt und in einem Kältegemisch bis zum teilweisen Gefrieren abgekühlt. Man trägt darauf 60 g 3prozentiges Natriumamalgam in erbsengroßen Stücken auf einmal ein und schüttelt fortwährend um, während gleichzeitig ein Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet und die Temperatur durch Eintauchen in das Kältegemisch in der Nähe des Gefrierpunktes der Lösung gehalten wird. Die Reaktion ist nach einer halben Stunde beendet.

Bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur treten vier Wasserstoffatome an den Benzolkern heran. Folgendes Verfahren, welches in vielen Fällen zum Ziel geführt hat, wurde zuerst von Aschan[2]) bei der Benzoësäure angewandt.

50 g Benzoësäure werden in 250 ccm Sodalösung (10prozentig) gelöst, und die Lösung in einem starkwandigen Kolben, der in ein siedendes Wasserbad eingesenkt ist, mit 2500 g Natriumamalgam (von 4 Proz.) in Portionen von 300 bis 400 g zusammengebracht. Durch ein weites Glasrohr wird ein Strom Kohlendioxyd fortwährend in die Lösung eingeleitet. War das Amalgam rein, und die Lösung frei von Salzen der Mineralsäuren, auf welche Umstände peinlich geachtet werden muß, so wird der Wasserstoff fast vollständig fixiert; die Flüssigkeit hat in diesem Falle ein milchiges Aussehen und größere Blasen von Wasserstoff treten kaum auf. Nach Einführung der Hälfte des Amalgams ist es, um in möglichst konzentrierten Lösungen zu arbeiten, vorteilhaft, die entstandenen Produkte abzuscheiden, von neuem in Sodalösung aufzulösen und die Hydrierung in dieser Lösung zu Ende zu führen. Zu dem Ende fügt man zu der vom ausgeschiedenen Quecksilber getrennten, warmen Lösung Schwefelsäure bis zu schwach saurer Reaktion, läßt eine Stunde zur Abscheidung von Kieselsäure stehen, filtriert, säuert dann mit Schwefelsäure stark an und extrahiert zweimal mit Äther. Die Ätherlösung wird mit Wasser gut gewaschen, der Äther abdestilliert, der Rückstand von neuem in Soda gelöst und mit Natriumamalgam und Kohlensäure bei 100° behandelt, bis eine mit Schwefelsäure angesäuerte Probe eine Säure ausfällt, die auch noch nach mehreren Stunden ölig bleibt. Die fertige Tetrahydrosäure wird dann, wie oben angegeben, zum zweiten Mal abgeschieden.

---

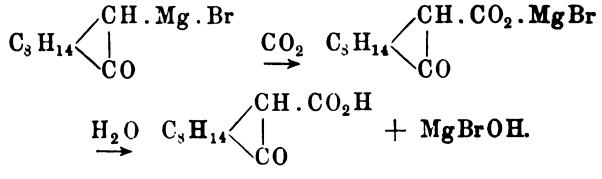
[1]) Ann. Chem. Pharm. 251, 291 (1889). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 1865 (1901); Ann. Chem. Pharm. 271, 234 (1892).

Wie die Hydrierung der Benzolcarbonsäuren mit Natrium und Amylalkohol ausgeführt wird, läßt sich aus folgendem von Markownikow bei der Darstellung von Hexahydrobenzoësäure befolgten Verfahren entnehmen[1]).

Man erhitzt 35 bis 45 g Natrium in einem großen runden Kolben, der mit einem langen Kühler versehen ist, zum Schmelzen und gießt eine kochende Lösung von 20 g Benzoësäure in 350 g Amyl- oder Caprylalkohol hinzu. Nachdem die erste stürmische Reaktion beendigt ist, erhitzt man, bis alles Natrium aufgelöst ist. Nach dem Erkalten wird zu der Masse eine entsprechende Menge verdünnter Schwefelsäure zugegossen, die abgeschiedene wässerige Schicht noch mit etwa 50 g des Alkohols geschüttelt, und darauf die vereinigte alkoholische Lösung durch Erhitzen bis auf die Siedetemperatur des Alkohols entwässert. Sie wird dann wiederholt drei- bis viermal mit Natrium von neuem behandelt. Nach Behandlung mit Wasser und Abheben des Alkohols kocht man die wässerige Lösung zur vollständigen Abtreibung des Alkohols, neutralisiert sie bis zur schwach alkalischen Reaktion, kühlt rasch ab, filtriert von Natriumsulfat ab und destilliert die mit Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung, und nach und nach mit weiteren Portionen Schwefelsäure versetzte Lösung, bis in dem Kühlrohre Kristalle von Benzoësäure auftreten. Die hydrierten Säuren gehen zuerst über, dann die Benzoësäure. Das so gewonnene Destillat wird mit Natronlauge in kleinem Überschuß versetzt, konzentriert und die organischen Säuren nach dem Ansäuern in leichtem Petroläther aufgenommen. Die Lösung enthält außer Hexahydrobenzoësäure weniger hydrierte Abkömmlinge der Benzoësäure und außerdem Valeriansäure oder Caprylsäure, je nach der Natur des zur Hydrierung angewandten Alkohols. Erstere werden mit Kaliumpermanganat, letztere durch Destillation entfernt.

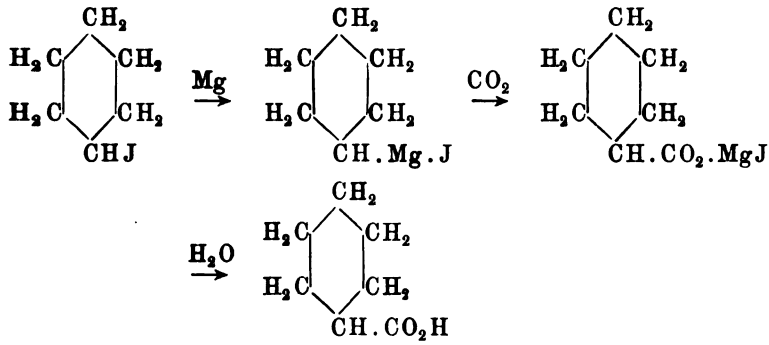
k) Cyklische Verbindungen unterliegen unter gewissen Verhältnissen auch einer direkten Carboxylierung, und zwar unter Anwendung der Grignardschen Reaktion.

Die erste Synthese dieser Art wurde im Brühlschen Laboratorium von Signe Malmgren[2]) ausgeführt, nämlich durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf das Reaktionsprodukt von Magnesium und α-Bromcampher in ätherischer Lösung, wobei die Camphocarbonsäure resultierte:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 370, 3357 (1892). — [2]) Ibid. 36, 668, 2622 (1903); vgl. Zelinsky, ibid. 36, 208 (1903).

Gleichzeitig benutzte Zelinsky[1]) dieselbe Reaktion zur Darstellung einfacherer cyklischer Säuren. Er ging von den Monobrom- und Monojodsubstitutionsprodukten der cyklischen Kohlenwasserstoffe aus, ließ auf die ätherische Lösung erst Magnesium und dann trockenes Kohlendioxyd einwirken und zersetzte das Produkt mit Eiswasser. Aus Jodcyklohexan resultierte, um ein Beispiel zu nehmen, die Cyklohexancarbonsäure:



Die Umsetzungen erfolgen rasch und geben eine ziemlich gute Ausbeute. Um die Darstellung zu erläutern, mag die oben formulierte Bildung der Cyklohexancarbonsäure etwas ausführlicher vorgeführt werden. Jodcyklohexan wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Magnesium in Gegenwart von absolutem Äther in Reaktion gebracht. Die Umsetzung ist nach kurzer Zeit beendigt; in die erhaltene ätherische Lösung des Magnesiumjodcyklohexans wird ein ziemlich rascher Strom vollkommen trockenen Kohlendioxyds eingeleitet. Es erfolgt nach wenigen Minuten eine Selbsterwärmung und Abscheidung einer schweren Flüssigkeit. Nach zehn Minuten erreicht die Reaktion ihr Ende, und die komplexen Magnesiumverbindungen werden nun vermittelst Eiswassers zerlegt. In der wässerigen alkalischen Lösung befindet sich das Magnesiumsalz der entstandenen Säure, in der ätherischen hochmolekulare, bicyklische Kohlenwasserstoffe, die durch gleichzeitiges Einwirken des Magnesiums auf zwei Mole der Halogenverbindung entstehen. Die mit verdünnter Schwefelsäure neutralisierte und mit Äther ausgewaschene wässerige Lösung wird mit einem Überschuß von Schwefelsäure versetzt, die abgeschiedene Cyklohexancarbonsäure in Äther aufgenommen und der Ätherauszug mit einigen Tropfen Natriumhyposulfitlösung gewaschen. Nach Entfernung des Äthers wird die Säure fraktioniert. Ausbeute 4,5 g Cyklohexancarbonsäure aus 21 g Jodcyklohexan.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2687 (1902).

Zweiter Abschnitt.

Monocyklische Verbindungen.

1. Gruppe des Cyklopropans oder Trimethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe.

Cyklopropan oder Trimethylen, C_3H_6, wurde im Jahre von Freund [1]) durch Einwirkung von Natrium bzw. Zink (Gustavson [2]) und Alkohol (95 proz.) auf Trimethylenbromid gestellt. Man erhält die Verbindung rein, wenn man die ersten An des Gases abgehen läßt und nur die folgenden auffängt. Von gebildetem Propylen kann das Cyklopropan durch Leiten durch I befreit werden [3]), dabei wird allerdings auch ein Teil des Cyklopro aufgespalten [4]).

Cyklopropan ist gasförmig. Es siedet unter 749 mm Druck etwa — 35° und schmilzt bei — 126° (Ladenburg und Krüg Gegen höhere Temperaturen ist es ziemlich resistent (vgl. über Einfluß von Kontaktsubstanzen, S. 242), indem es erst bei Rot zersetzt wird, zum Teil unter Aufspaltung und Bildung von Propyl Reine konzentrierte Schwefelsäure löst den Kohlenwasserstoff allmäl unter Bildung von Propylsulfat (Berthelot [7]):

$$2\,H_2C\begin{matrix}CH_2\\ \diagdown\!\diagup\\ CH_2\end{matrix} + H_2SO_4 = \begin{matrix}CH_3.CH_2.CH_2\\ \diagup\\ CH_3.CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!\diagdown SO_4.$$

Die Halogene greifen das Cyklopropan allmählich, Chlor im Son licht explosionsartig an. In zerstreutem Tageslichte bildet Chlor

[1]) Monatsh. f. Chem. 3, 625 (1882); Journ. prakt. Chem. [2] 26 (1882). — [2]) Gustavson, Bdd. 36, 300 (1887); 59, 302 (1899). — [3]) M schnikin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 3067 (1898). — [4]) Tanatar, 32, 702 (1899). — [5]) Ibid. 32, 1821 (1899). — [6]) Tanatar, ibid. 29, (1896), 32, 702 (1899); Menschutkin und Wolkow, ibid. 31, 3067 (— [7]) Ann. chim. phys. [7] 4, 102 (1895).

Substitutionsprodukte, nämlich Monochlor- und Dichlortrimethylen, teils unter Aufspaltung Trimethylenchlorid, $ClCH_2.CH_2.CH_2Cl$, β-Chlorpropylidenchlorid (Trichlor-1,1,3-propan), $CHCl_2.CH_2.CH_2Cl$, und Trichlorhydrin (Trichlor-1,2,3-propan), $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$ (Gustavson[1]). Trockenes Brom greift das Cyklopropan bei 0° und unter Abschluß von Licht gar nicht an. Ist aber Feuchtigkeit zugegen, so wirkt das Brom auch im zerstreuten Tageslicht unter dem Einfluß mitgebildeten Bromwasserstoffes, schneller nach Zugabe von wässeriger Bromwasserstoffsäure, ein. Ein Teil des Cyklopropans wird zum Trimethylenbromid aufgespalten, ein anderer Teil geht in Propylbromid und durch weitere Bromierung in Propylenbromid über. Aluminiumbromid beschleunigt die Reaktion; als Produkte entstehen über 50 Proz. Propylenbromid, der Rest besteht aus Trimethylenbromid[2]). Jodwasserstoff spaltet das Trimethylen bei gewöhnlicher Temperatur zu normalem Propyljodid auf (Freund).

Monochlorcyklopropan, C_3H_5Cl, stellte Gustavson[3]) durch Einwirkung von Chlor auf Trimethylen dar. Es bildet eine bei 43° (Druck 744 mm) siedende, angenehm süßlich riechende, in Wasser unlösliche und spezifisch leichtere Flüssigkeit. Von Brom wird es schwieriger als Cyklopropan angegriffen. Gegen alkoholisches Kali ist es sehr widerstandsfähig. Es gelang nicht, die nach folgender Reaktion zu erwartende ungesättigte Trimethylenverbindung zu erhalten:

$$H_2C\begin{cases}CHCl\\|\\CH_2\end{cases} + KOH = H_2C\begin{cases}CH\\\|\\CH\end{cases} + KCl + H_2O.$$

Dichlorcyklopropan, $C_3H_4Cl_2$, bildet sich neben der vorigen Verbindung und anderen Produkten (siehe oben) bei der Einwirkung von Chlor auf das Trimethylen (Gustavson[4]). Es siedet bei 75 bis 76° und wird von Brom nur langsam angegriffen, nach der Gleichung:

$$C_3H_4Cl_2 + Br_2 = C_3H_4Cl_2Br_2.$$

Ob das Chlor in dem Dichlorcyklopropan an zwei verschiedene Kohlenstoffatome oder an ein und dasselbe verkettet ist, ist unentschieden, doch scheint die letztere Möglichkeit wahrscheinlicher.

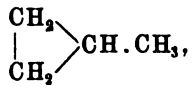
Als Aminocyklopropan, $C_3H_5.NH_2$, wird eine Verbindung von Kishner[5]) angesprochen, welche aus dem Amid der Cyklopropancarbonsäure durch Oxydation mit Kaliumhypobromit entsteht. Sie ist flüssig, siedet bei 49°, und zeigt das spez. Gew. $D_{20}^{20} = 0{,}8254$, $D_4^{20} = 0{,}8240$, sowie $n_D = 1{,}421$ bei 20°. Das Amin könnte auch ungesättigt und von aliphatischer Struktur, $CH_2 : C(NH_2).CH_3$, gebaut sein.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 50, 380 (1894). — [2]) Gustavson, ibid. 59, 302 (1899); 62, 273 (1900). — [3]) Ibid. 43, 396 (1891). — [4]) Ibid. 42, 495 (1890); vgl. Brühl, Ber. d. deutsch chem. Ges. 25, 1954 (1892). — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33, 377 (1901).

Das Hydrochlorid, $C_3H_5.NH_2.HCl$, bildet große, bei 100 bis 101° schmelzende Tafeln. Mit Phenylsenföl entsteht der Sulfoharnstoff, $C_3H_5.NH.CS.NH.C_6H_5$, welcher in schönen Tafeln vom Schmelzp. 123 bis 123,5° kristallisiert.

Methylcyklopropan, C_4H_8, von der Konstitution:



wurde von Demjanow[1]) durch Einwirkung von Zinkstaub auf in 70proz. Alkohol aufgelöstes Dibrom-1,3-butan bei 40 bis 45° erhalten, unter Steigerung der Temperatur gegen Ende der Operation auf 80°. Es bildet ein in Wasser schwer lösliches Gas von eigentümlichem Geruch, welches mit leuchtender, rußender Flamme brennt. In einer Kältemischung läßt sich das Methylcyklopropan zu einer beweglichen Flüssigkeit von dem Siedepunkt + 4 bis + 5° kondensieren. Das spez. Gew. $D^{-2}_{0}{}^{0}$ beträgt 0,6912, $D^{-8}_{0} = 0{,}6760$.

Der Kohlenwasserstoff ist gegen Kaliumpermanganat indifferent und verhält sich wie Cyklopropan. Brom wirkt im Dunkeln nur sehr langsam ein, im direkten Sonnenlichte entsteht das ursprüngliche Dibrom-1,3-butan. Konzentrierte Jodwasserstoffsäure erzeugt sekundäres Butyljodid, $CH_3.CH_2.CHJ.CH_3$. Konzentrierte Schwefelsäure absorbiert das Methylcyklopropan vollständig und verwandelt es in hochsiedende Polymere.

Aus obigem Kohlenwasserstoff leitet sich das Amin, $C_3H_5.CH_2.NH_2$, das Aminomethylcyklopropan oder Trimethylenmethylamin ab. Das γ-Chlorbuttersäurenitril liefert beim Erhitzen mit gepulvertem Kaliumhydroxyd auf 180°, statt Crotonsäurenitril, das unter Ringschließung entstehende Nitril der Cyklopropancarbonsäure. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol resultiert hieraus das erwähnte Amin (Henry und Dalle[2]):

Es ist eine bei 86° siedende Flüssigkeit von ekelhaftem Geruch, welche in Wasser leicht löslich ist und das spez. Gew. $D^{16} = 0{,}8114$ besitzt. Das Amin wird aus seiner wässerigen Lösung vermittelst Kali als flüssige Schicht abgeschieden, welche ein Hydrat der Base enthält. Das Hydrochlorid ist sehr hygroskopisch.

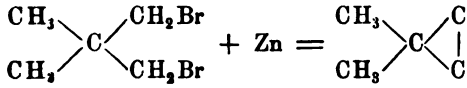
Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die wässerige Lösung entsteht der entsprechende Alkohol, das Trimethylencarbinol oder Äthylenäthylalkohol, $C_3H_5.CH_2OH$, als Flüssigkeit von angenehmem

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 21 (1895). — [2]) Bull. Acad. roy. Belgique 1901, 249; 1902, 33; Chem. Centralbl. 1901, I, 1357; 1902, I, 914.

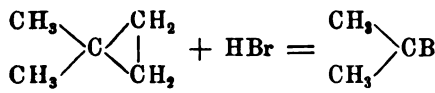
matischem Geruch, welche in Wasser leicht löslich ist und bei 125 126° siedet; $D^{16} = 0{,}9122$. Das Acetat, $C_3H_5.CH_2.O.CO.CH_3$, det bei 124° und riecht angenehm.

Aus dem Alkohol entstehen durch Einwirkung von wässerigen logenwasserstoffsäuren das Chlorid, $C_3H_5.CH_2Cl$ (Siedep. 85 bis °), das Bromid, $C_3H_5.CH_2Br$ (Siedep. 109 bis 110°) und das Jodid, $H_5.CH_2J$ (Siedep. 135°). Das Bromid vermag kein Brom weiter zu ieren. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 170° geht es das Tetramethylenbromid, $CH_2Br.CH_2.CH_2.CH_2Br$, über.

1,1- oder gem-Dimethylcyklopropan, C_5H_{10}, entsteht bei 80° mittelst Zinkstaub und Alkohol (75 proz.) aus dem Pentaglykolmid (Gustavson und Popper[1]):



Es stellt eine leichte, nach Naphta riechende Flüssigkeit dar, die 21° siedet und $D_4^{20} = 0{,}6604$ zeigt. Gegen Kaliumpermanganat ständig, nimmt es schon in der Kälte Brom auf. Dabei bildet sich[2]), lge einer durch mitgebildete Bromwasserstoffsäure bewirkten sekunren Reaktion, Trimethyläthylenbromid, $(CH_3)_2.CBr.CHBr.CH_3$; mwasserstoff erzeugt unter Ringsprengung folgendes Monobromid:



ches weiter durch Substitution in das genannte Dibromid übergeht. chende Jodwasserstoffsäure liefert das entsprechende tertiäre Jodid, $CH_3)_2CJ.CH_2.CH_3$. Von mäßig verdünnter Schwefelsäure (2:1) rd der Kohlenwasserstoff bei 0° aufgelöst (vgl. über den Einfluß von ntaktsubstanzen bei erhöhter Temperatur, S. 242).

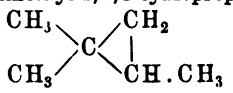
1,1,2-Trimethylcyklopropan, C_6H_{12}, wurde von Zelinsky d Zelikow[3]) nach der Methode von Gustavson (S. 390) aus dem romid $(CH_3)_2CBr.CH_2.CHBr.CH_3$ erhalten. Es siedet bei 56 bis 7° unter 750 mm Druck; $D_4^{19.5} = 0{,}6822$. Die Molekularrefraktion 81 ist erheblich größer als die berechnete 27,63 (vgl. S. 282). m wirkt auf den Kohlenwasserstoff sehr energisch ein, wobei Entckelung von Bromwasserstoff beobachtet wird.

1,2.3-Trimethylcyklopropan bildet sich ähnlich aus dem Dimid $CH_3.CHBr.CH(CH_3).CHBr.CH_3$ (Zelinsky und Zelikow). siedet bei 65 bis 66° (Druck 748 mm); spez. Gew. $D_4^{22} = 0{,}6921$. molekulare Brechungsvermögen ist gleich 28,87, also ebenfalls rächtlich höher als das berechnete (vgl. oben). Gegen Brom verhält der Kohlenwasserstoff wie der isomere.

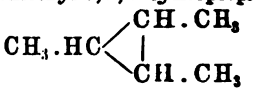
[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 58, 458 (1898). — [2]) Gustavson, ibid. 62, (1900). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2859 (1901).

Die beiden Trimethylcyklopropane haben die Konstitution:

Trimethyl-1, 1, 2-cyklopropan

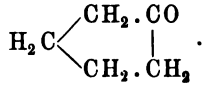


Trimethyl-1, 2, 3-cyklopropan



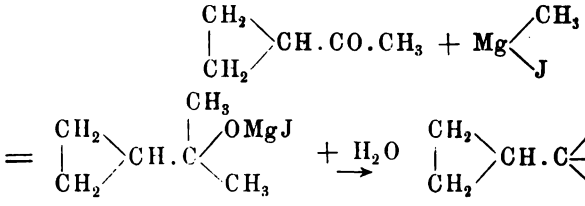
Wie das gem-Dimethylcyklopropan reagieren die beiden letzteren mit Brom weit energischer als das Cyklopropan. Durch die Substitution der Wasserstoffatome im Cyklopropan durch Methyl wird die darin herrschende Spannung anscheinend größer, und in dieser Hinsicht nähern sich die methylierten Cyklopropane allmählich den ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Äthylenbindung.

Von Äthylcyklopropan leitet sich das Trimethylenäthylenglykol, $C_3H_5.CH(OH).CH_2OH$, ab, welches Gustavson[1]) durch Oxydation von Vinyltrimethylen, $C_3H_5.CH:CH_2$, vermittelst verdünnter Kaliumpermanganatlösung darstellte (s. unten). Das Glykol siedet bei 206 bis 207° und zeigt das spez. Gew. $D_0^0 = 1{,}094$, $D_{20}^0 = 1{,}059$. Das entsprechende Dibromid, $C_3H_5.CHBr.CH_2Br$, durch Bromaddition an Vinyltrimethylen erhalten, siedet bei 185 bis 190°. Durch Einwirkung von Bleioxyd und Wasser bei 130 bis 140° erleidet das Dibromid eine eigentümliche Umlagerung in das Cyklopentanon[2]) (vgl. S. 240):



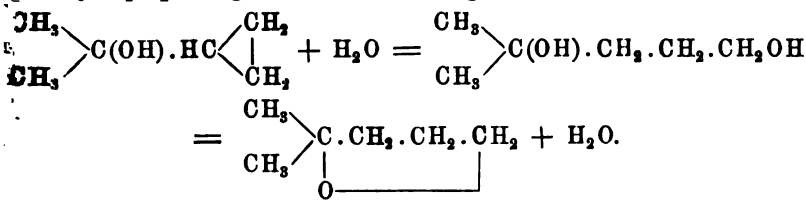
Ein einwertiger Alkohol, welcher wahrscheinlich die Konstitution $C_3H_5.CH(OH).CH_3$ besitzt, entsteht aus dem Jodwasserstoffadditionsprodukt des Vinyltrimethylens durch Einwirkung von Wasser. Er zeigt den Siedep. 114 bis 116°.

Dimethylcyklopropylcarbinol, $C_3H_5.C(OH)(CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Acetylcyklopropan auf Magnesiummethyljodid nach der Grignardschen Reaktion und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (Zelinsky[3]):



[1]) Compt. rend. 123, 242 (1896). — [2]) Gustavson und Bulatow, Journ. prakt. Chem. [2] 56, 93 (1897). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2884, 3887 (1901)

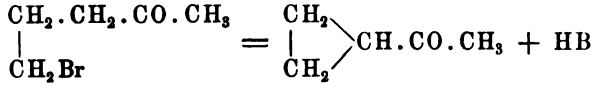
Der Alkohol siedet bei 123° (Druck 740 mm) und zeigt das spez. Gew. $D_4^{24} = 0{,}8191$, sowie das molekulare Brechungsvermögen 29,43. Durch Erhitzen mit Oxalsäure erleidet der Körper, unter Aufspaltung des Cyklopropanringes, eine Umwandlung in ein Hexylenoxyd:



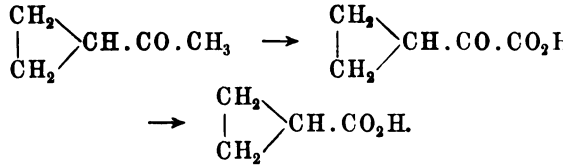
2. Ketone der Cyklopropanreihe.

Acetyltrimethylen oder Acetylcyklopropan ist eins der ältesten Derivate des Cyklopropans. Der Körper wurde von Perkin jun.[1]) im Jahre 1883 dargestellt. Durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Natracetessigester entsteht der Acetyl-1-cyklopropancarbonsäureester-1, ein bei 193 bis 195° siedendes Öl, welches, mit konzentriertem, alkoholischem Kali verseift, die freie Acetyl-1-cyklopropancarbonsäure-1 als dickes Öl ergibt. Die Säure spaltet beim Erhitzen auf 200° Kohlensäure ab und liefert das Acetylcyklopropan. Dieses ist ein farbloses, leicht bewegliches Öl, welches bei 112 bis 113° (Druck 720 mm) siedet.

Acetylcyklopropan entsteht ferner durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Brom-1-keto-4-pentan (Lipp[2]), wobei die Reaktion in folgender Weise verläuft:



Daß das erhaltene Produkt Acetylcyklopropan ist, wurde von Idzkowska und Wagner[3]) bewiesen. Sie zeigten, daß der Körper bei der Oxydation in Cyklopropancarbonsäure übergeht, unter intermediärer Bildung einer Ketocarbonsäure:

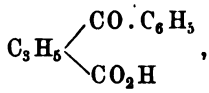


Andererseits wiesen Scheda[4]) und Harries[5]) nach, daß die von

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2136 (1883); 17, 1440; Journ. chem. Soc. 59, 865 (1891). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 1206 (1889). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 259 (1898). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 1379 (1903). — [5]) Ibid. 36, 1795 (1903).

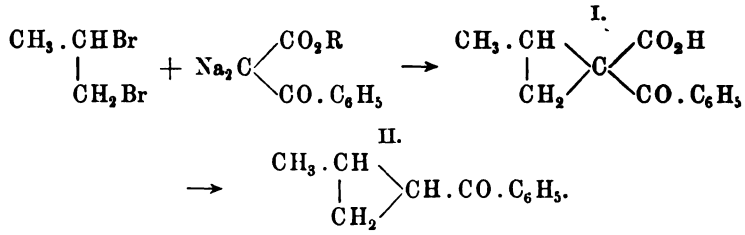
Perkin jun. und von Lipp erhaltenen Ketone identisch sind, da sie ein und dasselbe Oxim (Schmelzp. 50 bis 51°) liefern.

Benzoylcyklopropan, $C_3H_5.CO.C_6H_5$. Die Synthese dieses Körpers gelang Perkin jun.[1]) in ähnlicher Weise wie die des Acetylcyklopropans. Der durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Benzoylessigester erhaltene Benzoyl-1-cyklopropancarbonsäureester lieferte bei der Hydrolyse die Benzoyl-1-cyklopropancarbonsäure-1,



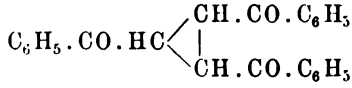
welche aus Äther in großen, bei 148 bis 149° unter Kohlensäureentwickelung schmelzenden Kristallen abgeschieden wird. Das Produkt dieser Reaktion ist das Benzoylcyklopropan, ein bei 239° siedendes, angenehm riechendes Öl. Sein Oxim, $C_3H_5.C(NOH).C_6H_5$, kristallisiert aus niedrig siedendem Ligroin in gestreiften Blättchen, welche bei 86 bis 87° schmelzen und sich beim längeren Aufbewahren zersetzen.

Ähnlich entstehen aus Propylenbromid und Natriumbenzoylessigester Methyl-1-benzoyl-2-cyklopropancarbonsäure (I.) (Schmelzp. 128 bis 129°), und daraus durch Kohlendioxydabspaltung Methyl-1-benzoyl-2-cyklopropan (II.):



Letzteres ist ein bei 240 bis 245° siedendes Öl; sein Oxim ist ölig (Perkin und Stenhouse[2]).

Durch Einwirkung von Natriumäthylat, oder besser von metallischem Natrium auf ω-Jodacetophenon, erhielten Paal und Schulze[3]) zwei stereomere Tribenzoyl-1,2,3-cyklopropane von der Formel:



welche als cis- und trans-Verbindungen unterschieden wurden und bei bzw. 205 und 292° schmelzen.

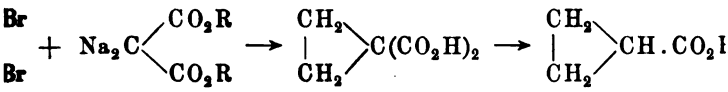
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2138 (1883); **17**, 1441 (1884). — [2]) Journ. chem. Soc. **61**, 67 (1892). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2425 (1903).

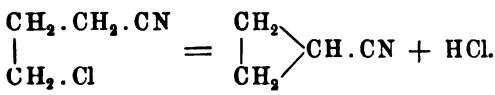
3. Carbonsäuren der Cyklopropanreihe.

a) Monocarbonsäuren.

Cyklopropancarbonsäure, $C_3H_5.CO_2H$, erhielt Perkin jun. durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Dinatriummalonsäure-, Verseifen des Trimethylen-1,1-dicarbonsäureesters und Abspaltung Kohlendioxyd aus der Dicarbonsäure[1]):



ig und Roeder[2]) stellten die Säure in derselben Weise dar, hielten ber für eine Vinylessigsäure, $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$. Diese An- e wurde von Perkin jun. als irrig erwiesen (vgl. S. 24). Wie erwähnt (S. 427), wurde die Säure auch von Idzkowska und ner durch Oxydation von Acetylcyklopropan erhalten. Sie ent- ferner nach Henry und Dalle[3]) durch Verseifen ihres Nitrils[4]), es aus γ-Chlorbuttersäurenitril durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd 180° gebildet wird:



Die Cyklopropancarbonsäure siedet in reinem Zustande bei 182° bildet ein farbloses, schwach riechendes Öl, welches in Wasser leicht löslich ist und bei 16 bis 17° schmilzt. Brom wirkt auf die bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, beim Erhitzen verschwindet Farbe unter Bromwasserstoffentwickelung.

Der Äthylester, $C_3H_5.CO_2C_2H_5$, siedet bei 134°, der Isobutyl-, $C_3H_5.CO.O.CH_2.CH(CH_3)_2$, bei 173 bis 174°, der Ester mit Cyklopropylcarbinol, $C_3H_5.CO.O.CH_2.C_3H_5$, bei 191°.

Durch Einwirkung von zwei Molen Phosphortrichlorid auf drei Mole yklopropancarbonsäure entsteht das Chlorid der Säure $C_3H_5.COCl$ ewegliche, bei 119° siedende Flüssigkeit, welche sich wie Acetyl- id verhält.

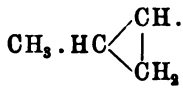
Das Amid, $C_3H_5.CO.NH_2$, aus dem Chlorid mittels wässerigem oniak erhalten, kristallisiert aus Äther in schönen Kristallen vom elzp. 120°, welche in Wasser wenig, in Alkohol und Äther leicht h sind (Henry und Dalle). Kishner, welcher das Amid eben- dargestellt hat, gibt den Schmelzp. zu 124 bis 124,5° an[5]).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 54, 323 (1884); **18**, 1734 (1885). — id **16**, 372 (1883); Ann. Chem. Pharm. **227**, 13 (1885). — [2]) Bull. Acad. Belgique **1901**, 249; **1902**, 36; Chem. Centralbl. **1901**, I, 1357; **1932**, I, — [4]) Henry, Bull. Acad. roy. Belgique **1898**, 148. — [5]) Journ. russ. chem. Ges. **33**, 377 (1901).

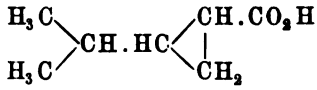
Außerdem sind zwei homologe Cyklopropancarbonsäuren bekannt, nämlich

Methyl-2-cyklopropancarbonsäure-1



und

Isopropyl-2-cyklopropancarbonsäure-1

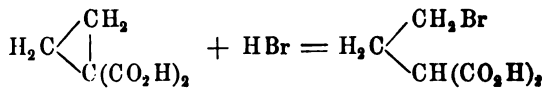


Methyl-2-cyklopropancarbonsäure-1, $C_3H_4(CH_3).CO_2H$, wurde von Marburg[1]), neben Valerolakton, durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Methyl-2-cyklopropandicarbonsäure-1,1 erhalten. Sie stellt eine bei 190 bis 191° (Druck 745 mm) siedende, leicht bewegliche und stark ätzende Flüssigkeit dar, welche in etwa 12 Tln. Wasser löslich ist. Das Calciumsalz, $(C_5H_7O_2)_2Ca + 1^1/_2H_2O$, bildet fettglänzende, in Wasser leicht lösliche Nädelchen.

Isopropyl-2-cyklopropancarbonsäure-1, $C_3H_4(C_3H_7).CO_2H$, erhielt Ipatjeff[2]) durch Kohlendioxydabspaltung aus der entsprechenden 1,1-Dicarbonsäure (Schmp. 76 bis 78°), deren Ester durch Einwirkung von Isoamylenbromid auf Natriummalonester entsteht.

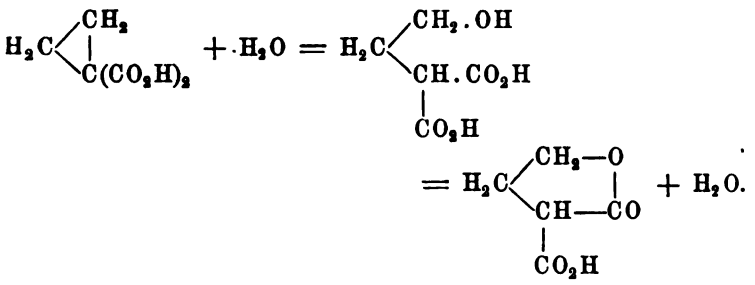
b) Dicarbonsäuren.

Cyklopropandicarbonsäure-1,1, $C_3H_4(CO_2H)_2$, wurde von Perkin jun.[3]) durch Verseifen ihres aus Äthylenbromid und Natriummalonsäureester entstehenden Esters erhalten. Fittig und Roeder[4]) stellten gleichzeitig dieselbe Substanz dar, hielten sie aber für eine Vinylmalonsäure. Sie kristallisiert aus Äther in schönen Kristallen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, bei 140 bis 141° schmelzen und schon bei 160° Kohlendioxyd abgeben, unter Bildung der Monocarbonsäure (S. 433). Brom wirkt in der Kälte auf die trockene Säure nur langsam ein, beim Erwärmen verschwindet die Farbe, jedoch stets unter Bromwasserstoffentwickelung (Perkin). Durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure wird der Cyklopropanring unter Bildung von Bromäthylmalonsäure gesprengt:



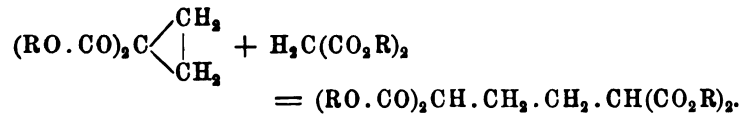
[1]) Ann. Chem. Pharm. **294**, 89 (1897). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 351 (1902). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 56, 323 (1884); **18**, 1734 (1885). — [4]) Ibid. **16**, 372 (1883); Ann. Chem. Pharm. **227**, 13 (1885).

Dies findet auch beim kurzen Kochen mit Schwefelsäure (1 : 1) statt, indem Carbobutyrolaktonsäure gebildet wird (Fittig und Roeder):

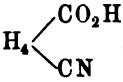


Beim Erhitzen entsteht, unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd, neben der Cyklopropancarbonsäure, auch Butyrolakton. Gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung und nascierenden Wasserstoff (Natriumamalgam) ist die Dicarbonsäure beständig[1]).

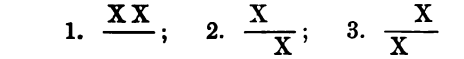
Der Äthylester, $C_3H_4(CO_2C_2H_5)_2$, ist ein bei 206 bis 208° siedendes Öl. Der Ester erleidet beim Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit Natriummalonsäureester eine eigentümliche Aufspaltung, wobei Butantetracarbonsäureester gebildet wird:



Ähnlich entsteht mit Natriummethylmalonsäureester Methylbutantetracarbonsäureester (Bone und Perkin jun.[2]).

Das Halbnitril der Cyklopropandicarbonsäure-1, 1,  , entsteht als Ester durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Natriumcyanessigester (Carpenter und Perkin jun.[3]) und schmilzt bei 149°. Es gelingt nicht, durch Abspaltung von Kohlensäure, zum Cyancyklopropan zu kommen.

Außer der 1,1-Dicarbonsäure des Cyklopropans kann der Theorie nach nur eine weitere strukturisomere Säure, die Cyklopropandicarbonsäure-1,2, existieren. Sie vermag aber in drei geometrisch isomeren Formen aufzutreten, nämlich (CO_2H = X):

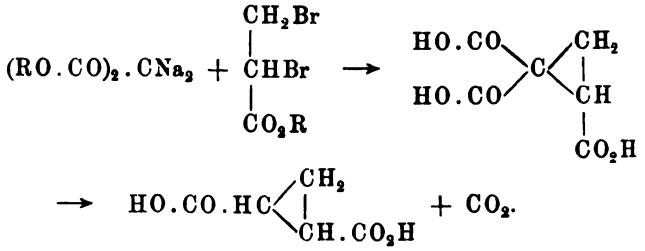


(vgl. S. 347). Von diesen ist 1. inaktiv und unspaltbar, 2. und 3. aktiv und racemisierbar. Tatsächlich sind zwei synthetisch dargestellte

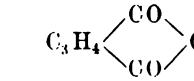
[1]) Buchner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 704 (1890). — [2]) Chem. News 70, 287 (1894); Chem. Centralbl. 1895, I, 205. — [3]) Journ. chem. Soc. 75, 921 (1899).

Säuren dieses Typus, welche beide inaktiv sind, dargestellt worden Die eine wird als cis-Säure, die zweite als trans-Säure bezeichnet[1] Jene würde, aus früher in der Hexamethylenreihe dargelegten Gründe (vgl. S. 338), die Form 1, diese die racemische Verbindung der beide Formen 2. und 3. darstellen; doch steht ihre Spaltung noch aus. D genannte Konfiguration der Säuren wird dadurch sehr wahrscheinlic daß die cis-Säure ein Anhydrid bildet, die trans-Säure dagegen kei Das Silbersalz der trans-Säure liefert beim Erhitzen das Anhydrid d cis-Säure. Letztere geht beim Schmelzen mit Kali oder Erhitzen m 50proz. Schwefelsäure auf 150° in diese über.

cis-Cyklopropandicarbonsäure-1, 2 erhielten Conr und Guthzeit[2]) durch Kohlendioxydabspaltung von der Cycloprop tricarbonsäure, deren Triäthylester durch Einwirkung von $\alpha\beta$-Dibro propionsäureester auf Natriummalonsäureester entsteht:



Beim Erhitzen der Tricarbonsäure auf 184 bis 190° destilliert Öl über, welches größtenteils aus dem Anhydrid der Säu



besteht[3]). Wird das bei 59° schmelzende, in glänzen Nadeln kristallisierende Anhydrid auf 140° mit Wasser erhitzt, so hält man durch Eindampfen der Lösung die cis-Säure in glasglänzen prismatischen Kristallen, welche bei 139° schmelzen. Ferner wird Säure durch Erhitzen von Cyklopropantetracarbonsäure-1, 1, 2, 2 erha (Guthzeit[4]). Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösl Weder Kaliumpermanganat in der Kälte, noch Natriumamalgam b Kochen wirkt darauf ein[5]).

Das Calciumsalz, $C_5H_4O_4Ca$, kristallisiert aus Wasser seidenglänzenden Nadeln, welche lufttrocken wasserfrei sind.

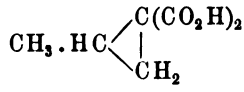
trans-Cyklopropandicarbonsäure-1, 2. Der Äth ester der Säure, $C_3H_4(CO_2C_2H_5)_2$, bildet sich, neben Glutaconsä ester, aus dem Acryldiazoessigester oder Pyrazolindicarbonsäuree

---

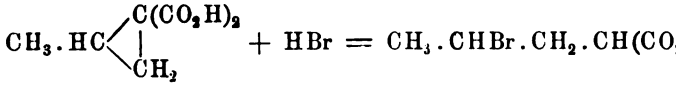
[1]) v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **245**, 128 (1888); Buchner, **284**, 203 (1895). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1186 (1884); Perkin jun., ibid. **19**, 1056 (1886). — [3]) Vgl. Kötz und Stalmann, J prakt. Chem. [2] **68**, 156 (1903). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **256**, 197 (1 — [5]) Buchner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 705 (1890).

durch Erhitzen auf 160 bis 185° (Buchner[1]). Die durch Verseifen daraus erhaltene rohe Säure wird durch Kristallisieren aus Wasser oder aus Äther von Glutaconsäure, deren letzte Spuren vermittelst Kaliumpermanganat entfernt werden, getrennt. Außerdem entsteht die Säure eigentümlicherweise, statt Glutaconsäure, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf α-Bromglutarsäureester[2]). Die reine trans-Cyklopropandicarbonsäure kristalliert aus Wasser in derben, optisch anisotropen Kristallen, aus Äther wurden zu Drusen vereinigte Nädelchen erhalten; der Schmelzpunkt liegt bei 175°. Der Körper destilliert unzersetzt. Weder durch Erhitzen, noch durch Acetylchlorid kommt eine Anhydridbildung zustande. Kaliumpermanganat und Natriumamalgam sind ohne Einwirkung. Das Zinksalz ist in kaltem Wasser viel löslicher als in heißem.

Methyl-1-cyklopropandicarbonsäure-2, 2. Der Äthylester bildet sich bei der Einwirkung von Propylenbromid auf Natriummalonsäureester und stellt eine wasserhelle, bei 221 bis 222° siedende Flüssigkeit dar. Die daraus durch Verseifen mit Baryumhydroxyd entstehende freie Säure von der Konstitution



kristallisiert in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 113,5° und ist in Alkohol und Wasser leicht löslich (Marburg[3]). Ihr Verhalten, die Zusammensetzung und der Kristallwassergehalt zeigen, daß sie von der Allylmalonsäure verschieden ist und daher ringförmige Struktur hat. Bromwasserstoff spaltet sie auf unter Bildung von γ-Brom-propylmalonsäure:



Da diese Säure auch aus Allylmalonsäure entsteht, so enthält sie eine normale Kohlenstoffkette, und die Spaltung findet zwischen den tertiären und quaternären Kohlenstoffatomen statt. Mit Brom entsteht aus der ursprünglichen Säure ein Additionsprodukt, $C_4H_6Br_2(CO_2H)_2$; gegen Kaliumpermanganat ist sie beständig. Bei der trockenen Destillation wird neben Methyl-1-cyklopropancarbonsäure-2 (vgl. S. 242) vorwiegend Valerolakton gebildet.

Die Methylcyklopropandicarbonsäure-2, 2 muß in zwei Komponenten optisch spaltbar sein, von der Konfiguration (X = CO_2H, Y = CH_3):

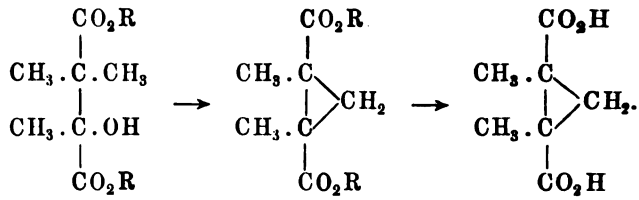
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 701 (1890); Ann. Chem. Pharm. 284, 197, 212 (1895). — [2]) Bowtell, Perkin jun., Chem. Centralbl. 1900, I, 284. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 294, 89 (1897); vgl. Kötz und Stalmann, Journ. prakt. Chemie [2] 68, 156 (1903).

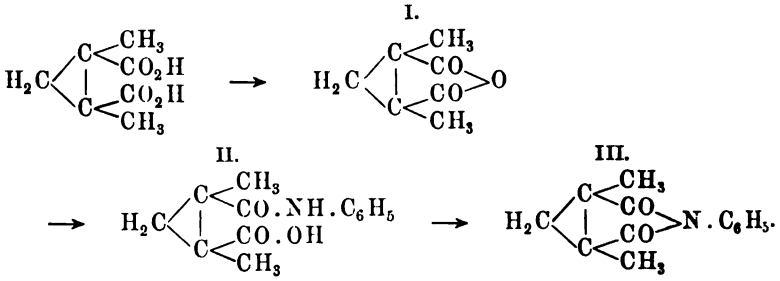
$$1.\ \frac{XY}{X};\quad 2.\ \frac{YX}{X}.$$

cis-Methyl-1-cyklopropandicarbonsäure-2, 3 wurde von Preisweck[1]) durch Kohlendioxydabspaltung aus der Methyl-1-cyklopropan-2, 3, 3-tricarbonsäure, bei der Destillation derselben, erhalten. Sie geht dabei als Anhydrid über (daher die Konstitution als cis-Säure), welches ein in Wasser unlösliches Öl darstellt. Dieses löst sich beim Erwärmen mit Wasser zu der Säure auf, welche aus Chloroform in undeutlichen Kristallen vom Schmelzp. 108° erhalten wird. Sie ist in Wasser und in Äther sehr leicht löslich.

cis-Dimethyl-1, 2-cyklopropandicarbonsäure-1, 2. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trimethyloxybernsteinsäureester entsteht, wie Paolini[2]) gefunden hat, statt des Trimethylchlorbernsteinsäureesters der Diäthylester der cis-Dimethyl-1, 2-cyklopropandicarbonsäure-1, 2, ein bei 110 bis 115° (Druck 15 mm) siedendes Öl, woraus die freie Säure durch Verseifen resultiert:



Letztere kristallisiert aus Wasser in prismatischen Kristallen, welche bei 153 bis 154° schmelzen. Das Calciumsalz hat die Zusammensetzung $C_7H_8O_4Ca + H_2O$. Die Säure zeigt sich gegen Kaliumpermanganat und Brom unempfindlich und ist daher ringförmig gebaut. Acetylchlorid führt die Säure in ihr Anhydrid (I.) über, woraus durch Einwirkung von Anilin die Anilsäure (II.) entsteht. Letztere kristallisiert aus Alkohol in bei 157° schmelzenden Nadeln und geht beim Erhitzen auf 170° in das Anil (III.) über, welches aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 105° erhalten wird:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 1086 (1903). — [2]) Gazz. chim. ital. 30, II, 497 (1901); Chem. Centralbl. 1901, II, 512.

Von den drei zu erwartenden Formen:

$$1.\ \frac{X\ X}{Y\ Y};\quad 2.\ \frac{X\ Y}{Y\ X};\quad 3.\ \frac{Y\ X}{X\ Y},$$

hat die Säure, wegen der Anhydrid- und Anilbildung, die cis-Konfiguration 1. und ist daher unspaltbar.

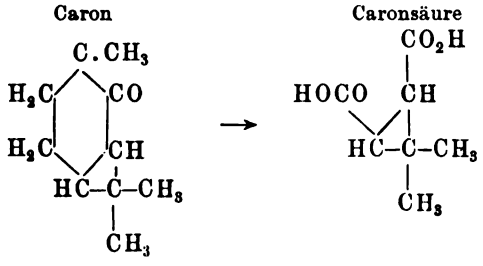
Die Caronsäure oder Dimethyl-1,1-cyklopropandicarbonsäure-2,3 wurde von v. Baeyer und Ipatjew[1]) durch Oxydation von Caron mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade dargestellt. Dabei entsteht als Hauptprodukt die anhydridbildende cis-Caronsäure, in kleinerer Menge die nicht anhydrisierbare trans-Caronsäure. Von den zu erwartenden drei Formen (X = CO_2H; Y = CH_3):

$$1.\ \frac{XYX}{Y};\quad 2.\ \frac{YX}{XY};\quad 3.\ \frac{XY}{YX},$$

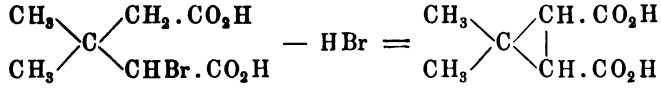
hat die cis-Säure die Konfiguration 1., die trans-Säure stellt die racemische Verbindung der beiden optisch aktiven Formen 2. und 3. dar und wäre daher optisch spaltbar.

Die Bildung der Caronsäuren aus dem Caron wurde von v. Baeyer in folgender Weise erläutert, welche die Erklärung der Konstitution des Carons einschließt:

Caron → Caronsäure



Daß die Caronsäuren diese Struktur besitzen, wurde durch ihre totale Synthese seitens Perkin jun. und Thorpe[2]) bewiesen. Sie erhielten nämlich sowohl cis- wie trans-Caronsäure, mit den von v. Baeyer und Ipatjew angegebenen Eigenschaften, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf α-Brom-ββ-dimethylglutarsäureester:



Die beiden Säuren lassen sich vermittelst der Ammoniumsalze trennen, von denen das Salz der cis-Säure in heißem Alkohol leicht, das der trans-Säure weniger löslich ist.

Die cis-Caronsäure löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser und kristallisiert daraus in großen Tafeln, welche bei 176°

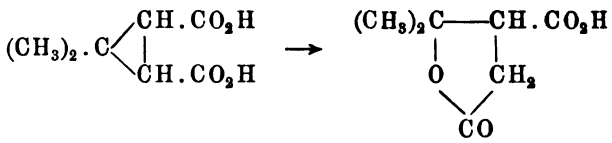
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 2796 (1896). — [2]) Proc. Chem. Soc. 1897—1898, 107; Journ. Chem. Soc. 75, 48 (1899).

schmelzen. Sie ist in Äther ziemlich schwer, in Ligroin schwer und Chloroform gar nicht löslich. Kaliumpermanganat, Brom, Natri amalgam und heiße verdünnte Schwefelsäure wirken darauf nicht

Unter den Salzen ist das Ammoniumsalz am meisten charakt stisch und kristallisiert beim Eindampfen der mit Ammoniak ü sättigten Lösung. Die Kristalle lösen sich in heißem Alkohol werden daraus durch Äther in schönen Nadeln abgeschieden.

Das Anhydrid, $(CH_3)_2C_3H_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, bildet sich beim Destilli der Säure oder vermittelst Acetylchlorid, sowie durch Erhitzen trans-Säure mit Essigsäureanhydrid. Es kristallisiert aus Äth glänzenden Tafeln, welche bei 56° schmelzen.

Die trans-Caronsäure ist in Äther schwer, in kaltem W ziemlich schwer, in heißem viel leichter löslich und kristallisiert d in Prismen, welche bei 213° schmelzen. Bis 245° erhitzt, gibt sie Wasser ab und bildet daher kein eigenes Anhydrid. Sie zeig gleiche Beständigkeit gegen oxydierende und reduzierende Age wie die cis-Säure. Durch Einwirkung von bei 0° gesättigter wasserstoffsäure geht sowohl die cis- wie die trans-Caronsäure in binsäure über:



Das saure Ammoniumsalz, $C_7H_9O_4(NH_4)$, kristallisiert in men und ist in absolutem Alkohol unlöslich, daher zur Trennur Caronsäuren geeignet.

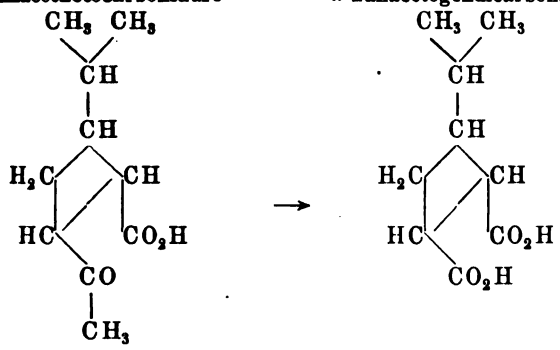
Durch Einwirkung alkoholischer bzw. methylalkoholischer lauge auf $\alpha\alpha$-Dibrom-$\beta\beta$-dimethylglutarsäureester entstehen Äth l-caronsäure bzw. Methoxy-l-caronsäure. Erstere bild Benzol oder Wasser lange Nadeln vom Schmelzp. 138°, l kristallisiert aus verdünnter Salzsäure in Prismen, welche bei schmelzen. Beide lassen sich beim Erhitzen mit Acetanhydrid i Anhydride überführen und gehen, beim Erhitzen mit konzent Schwefelsäure oder Bromwasserstoffsäure, in $\alpha\alpha$-Dimethylbern säure über[1]).

Als eine Isopropyl-3-cyklobutandicarbonsäure-1, 2 die α-Tanacetogendicarbonsäure aufgefaßt, welche Semm durch Oxydation der aus Tanaceton oder Thujon entstehenden α acetketocarbonsäure mit Brom und Alkali erhielt:

---

[1]) Perkin, Thorpe und Walker, Proc. Chem. Soc. 16, 149 Journ. Chem. Soc. 79, 729, 759 (1901). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. G 348 (1892)

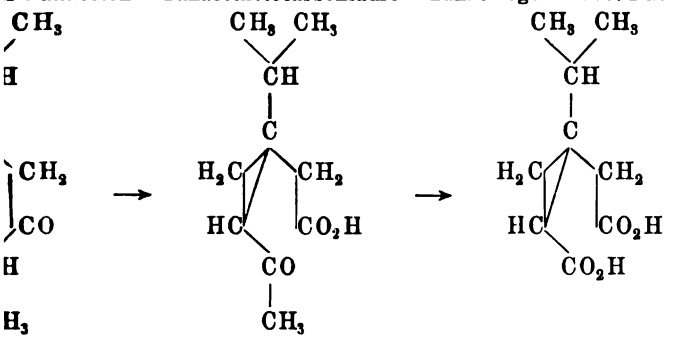
Tanacetketocarbonsäure α-Tanacetogendicarbonsäure



) Konstitution haben ihr zunächst Tiemann und Semmler[1]) dieselbe wurde später von Fromm[2]) verteidigt, welcher die ch Oxydation des Sabinols, $C_{10}H_{15}.OH$, erhielt.

man aber das Thujon als nach der späteren Semmlerschen[3]) sammengesetzt (vgl. S. 187) auf, so müßte der α-Tanacetogenre die folgende Formel zukommen:

r Tanaceton α-Tanacetketocarbonsäure α-Tanacetogendicarbonsäure



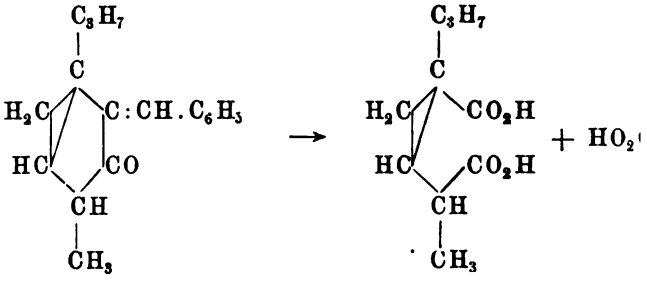
kristallisiert aus siedendem Wasser in Blättchen, welche bei hmelzen. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid geht sie in ydrid, $C_9H_{12}O_3$, über, welches aus Petroläther in Nadeln vom . 55° erhalten wird. Die Säure oder ihr Anhydrid geht beim ı mit Kali in α-Isopropylbernsteinsäure über, und beim :n mit Natronkalk geben sie das Tanacetophoron, $C_8H_{12}O$, nter 13 mm Druck bei 89 bis 90° siedet und dem Campherınlich ist.

Homologes der α-Tanacetogendicarbonsäure stellt die Homondicarbonsäure, $C_{10}H_{16}O_4$, dar, welche Semmler[4]) durch

---

emann und Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 431 mmler, ibid. **33**, 277; vgl. Wagner und Ertschikowski, ibid. 1896). — [2]) Fromm, ibid. **31**, 2025 (1898); **33**, 1192 (1900). — , 277 (1900). — [4]) Ibid. **36**, 4368 (1903).

Oxydation von Benzylidentanaceton (Benzylidenthujon) m permanganat erhielt:



Die Säure, welche von mitgebildeter Benzoësäure durch unter 10 mm Druck getrennt wird und dabei bei etwa 2 schmilzt bei 148°. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ihr Anhydrid, $C_{10}H_{14}O_3$, über, welches unter 15 mm Druck 158° siedet.

c) Tri- und Polycarbonsäuren.

Cyklopropantricarbonsäure-1,2,2, $C_3H_3(CO_2H)_3$ nach Conrad und Guthzeit[1]) durch Einwirkung von α propionsäureester, nach Michael[2]) durch Einwirkung vo acrylsäureester auf Natriummalonsäureester. Durch Verseif 276° siedenden, primär entstandenen Triäthylesters erhä Säure, welche aus Wasser in harten, glänzenden Prismen kr die bei 184° schmelzen und sich dabei unter Kohlendioxyd in cis-Cyklopropandicarbonsäure-1,2 zersetzen.

Cyklopropantricarbonsäuren-1,2,3. Diese Strukturforn (vgl. S. 352, sowie Buchner[3]) in zwei stereomeren Mod (X = CO_2H):

$$1.\ \frac{XXX}{}; \quad 2.\ \frac{X\ X}{X},$$

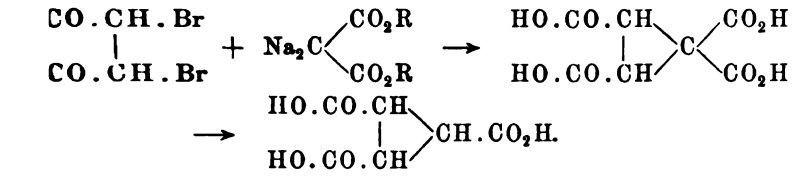
welche beide inaktiv sind. Die Form 1. ist von Buchner cis-1. die Form 2. als trans-1,2,3-Säure genannt worden. Beide sir

Die cis-Cyklopropantricarbonsäure-1,2,3 Perkin jun.[4]) durch Kondensation von Dibrombernstein und Natriummalonsäureester erhalten. Als erstes Produkt der bei 245 bis 247° siedende Tetraäthylester der Cykl tetracarbonsäure-1,1,2,3. Der Ester ergibt beim Ver freie 1,1,2,3-Tetracarbonsäure, welche eine in Wasser Äther und Aceton leicht, in Ligroin, Benzol und Toluol schw

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1185 (1884). — [2]) Journ. pr [2] **35**, 132 (1887). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **284**, 207 (1895). — deutsch. chem. Ges. **17**, 1652 (1884); Journ. Chem. Soc. **47**, 826 (

linische, bei 95 bis 100° unter Kohlensäureentwickelung schmel-
Masse darstellt. Beim längeren Erhitzen auf 190 bis 200° im
wird das eine in 1. befindliche Carboxyl abgespalten, und es
ert die cis-Cyklopropantricarbonsäure-1,2,3. Ihre Bildung er-
us dem Schema:



Die cis-Säure schmilzt bei 145 bis 150°. Sie läßt sich, wegen
Leichtlöslichkeit in den gewöhnlichen Solventien, nur aus einem
ch von Benzol und wenig Alkohol kristallinisch erhalten. Beim
en bildet sich unter Wasserabspaltung ein Sublimat, welches in
r schwer löslich ist und wahrscheinlich das Anhydrid der Säure
llt. Auf Zusatz von Calciumchlorid zu der Lösung des Ammonium-
s fällt das Calciumsalz, welches in heißem Wasser beträchtlich
rer löslich ist als in kaltem, erst beim Erwärmen aus.

Die trans-Cyklopropantricarbonsäure-1,2,3. Der Methyl-
r dieser von Buchner[1]) entdeckten Säure, welcher aus Alkohol
deln vom Schmelzp. 59° und Siedep. 267° (732 mm) kristallisiert,
eht aus Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäuremethylester, dem Additions-
kt von Diazoessigester und Fumar- bzw. Maleïnsäureester, durch
en unter Stickstoffabspaltung. Die daraus durch Verseifen er-
e Säure erwies sich mit der sog. Pseudoaconitsäure identisch,
e Schacherl[2]) durch Einwirkung von Natriummalonsäureester
Brommaleïnsäureester, Verseifen des Reaktionsproduktes und Kohlen-
ydabspaltung erhielt.

Die trans-1,2,3-Tricarbonsäure des Cyklopropans, welche auch
h Verseifen des Cyklopropanhexacarbonsäure-1,1,2,2,3,3-esters
eht (Kötz und Stalmann[3]), scheidet sich aus höchst kon-
rierter, heißer wässeriger Lösung in Nädelchen aus, welche bei 220°
olzen. Sie ist gegen Kaliumpermanganat, gegen Natriumamalgam
Halogenwasserstoffsäuren sehr beständig[4]); weder konzentrierter
wasserstoff bei 100°, noch konzentrierte Salzsäure bei 240° greifen
n.

Das Calciumsalz, $(C_6H_3O_6)_2Ca_3 + 8H_2O$, scheidet sich in der
e nach längerem Stehen ab. Aus einer kaltgesättigten Lösung
s Salzes werden beim Erwärmen schöne Kristalle eines anderen
s erhalten.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 2640 (1888); 23, 2583 (1890); Buchner und Witter, Ann. Chem. Pharm. 273, 241 (1893); 284, 219 (1895). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 229, 95 (1885). — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] 68, 156 (1903). — [4]) Buchner, Ann. Chem. Pharm. 284, 199 ff. (1895).

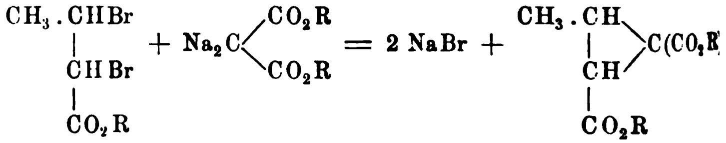
Beim Destillieren der trans-1,2,3-Säure, sowie beim Kochen d selben mit überschüssigem Acetylchlorid entsteht die Anhydr säure, $C_3H_3(CO_2H)\!<\!{}^{CO}_{CO}\!>\!O$, welche bei 189° schmilzt und unzer destillierbar ist. Sie wandelt sich mit Wasser wieder in die urspr liche Säure um.

Das Dimethylestermonamid, $C_3H_2(CO_2CH_3)_2.CO.N$ scheidet sich aus dem Trimethylester beim Vermischen mit alkoholisch Ammoniak ab. Es kristallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln v Schmelzp. 185°.

Methyl-1-cyklopropantricarbonsäure-2,3,3 wurde zu von Hjelt[1]) dargestellt und als Äthylidenäthenyltricarbonsäure

$$\begin{array}{l} CH_3.CH:C-CH(CO_2H)_2 \\ \qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\quad\;\; CO_2H \end{array}$$

beschrieben. Der Diäthylester, $C_7H_8O_6$, entsteht nämlich durch l wirkung von α-Chlorcrotonsäureester auf Natriummalonsäureester siedet bei 285 bis 287°. Denselben Ester erhielt Preisweck[2]) aus αβ brombuttersäureester, sowie aus α-Bromcrotonsäureester und Natri malonsäureester. Die erstere Reaktion findet in folgender Weise st



Wird der unter 15 mm Druck bei 163 bis 164° siedende E mit überschüssigem, alkoholischem Kali (3 Molen KOH) verseift, entsteht das Kaliumsalz des zweifach sauren Esters,

$$CH_3.C_3H_2(CO_2H)_2(CO.OC_2H_5) + 2\,H_2O,$$

welcher bei 70°, und, nach Vertreiben des Kristallwassers, bei 1 schmilzt. Beim Verseifen des Triäthylesters mit wässeriger Kalil oder Barytwasser entsteht die freie Tricarbonsäure, welche, aus Wa umkristallisiert, derbe Kristalle bildet, die sich bei 215° unter Bild von Methyl-1-cyklopropandicarbonsäure-2,3 (S. 437) zerset Die Säure ist in heißem Wasser sehr leicht, in Äther schwer löslich

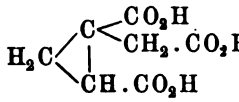
Methyl-1-cyklopropantricarbonsäure-1,2,3, $C_3H_2(C$ $(CO_2H)_3$. Der bei 77° schmelzende Trimethylester bildet durch Destillation des aus Citraconsäureester und Diazoessigester stehenden Methylpyrazolin-3,4,5-tricarbonsäureesters. Die Methylcy propantricarbonsäure bildet aus Äther harte Kristallkrusten, welche 191° unter Zersetzung schmelzen. Bei weiterem Erhitzen destill

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2833 (1884). — [2]) Ibid. 36, (1903).

erstarrendes Öl, wahrscheinlich ein Anhydrid, über. Daraus rvorgehen, daß sich zwei Carboxyle auf einer Seite der Ring- inden (Buchner und Dessauer[1]).

Isomere der beiden letzterwähnten Säuren bildet die Cyklo- icarbon-1,2-essigsäure, von der Konstitution

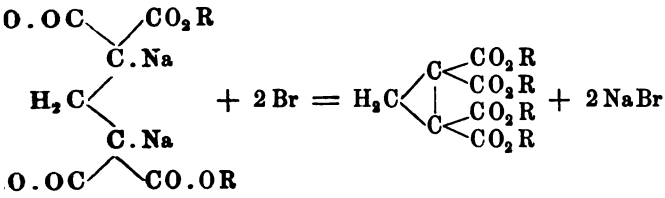


ethylester, $C_3H_3(CO_2CH_3)_2CH_2.CO_2CH_3$, durch Erhitzen zolindicarbonessigsäuremethylesters entsteht (Buchner und ›r[2]). Letzterer Ester bildet sich durch Kondensation von ıreester mit Diazoessigester.

freie Cyklopropandicarbonessigsäure resultiert bei der Hydrolyse ylesters und wird vermittelst Kaliumpermanganat von einer leten ungesättigten Säure befreit. Sie scheidet sich aus der ierten Ätherlösung in harten Kristallkrusten aus, und beginnt sich zu zersetzen, um bei 212° unter Aufschäumen zu n. Gegen Soda und Kaliumpermanganat ist sie beständig. von den beiden racemischen Formen, die durch 1. und 2. bzw. . dargestellt werden (X = CO_2H; Y = $CH_2.CO_2H$), in dieser ›rliegt, bleibt unentschieden:

1. $\frac{XX}{Y}$; 2. $\frac{XX}{Y}$; 3. $\frac{X}{YX}$; 4. $\frac{X}{XY}$.

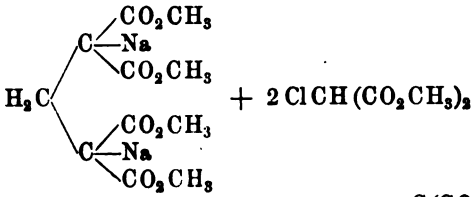
klopropantetracarbonsäure-1,1,2,2 hat Perkin jun.[3]) nter den Händen gehabt, wenn auch nicht in reinem Zustande. ›it und Dressel[4]) stellten nach der Perkinschen Methode, ıuf der Einwirkung von Brom auf Dinatriumdicarboxylglutar- er beruht:



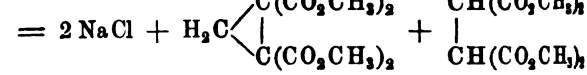
traäthylester der Säure dar. Letzterer kristallisiert aus n langen Nadeln vom Schmelzp. 43° und Siedep. etwa 187° 12 mm). Die durch Verseifen daraus erhaltene Säure kristalli- ıs Wasser in großen glasglänzenden Kristallen, welche bei 200° ebhafter Kohlendioxydentwickelung zersetzt werden. Dabei ent- as Anhydrid der cis-Cyklopropandicarbonsäure-1,2 (S. 436).

Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 877 (1894). — [2]) Ibid. 27, 879 (1894). — 19, 1053 (1886). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 256, 193 (1889).

Den Methylester, $C_3H_2(CO_2CH_3)_4$, erhielten Guthzeit u Engelmann[1]) bei der Einwirkung von Chlormalonsäureester auf I natriumdicarboxylglutarsäureester, nach folgender eigentümlichen R aktion:



$$+ 2\,ClCH(CO_2CH_3)_2$$



Der Ester ist in Äther löslich und schmilzt bei 73°.

Über die Cyklopropantetracarbonsäure-1,1,2,3 vgl. S. 4 Nach Buchner[2]) ist sie als cis-1,2,3-trans-1-Säure von der K figuration

$$\overset{3\ 1\ 2}{\underset{X}{XXX}}$$

zu bezeichnen. Sie wäre daher inaktiv und nicht spaltbar.

Die damit stereomere cis-1,2-trans-1,3-Cyklopropantetr carbonsäure, $C_3H_2(CO_2H)_4 + 2\,H_2O$, von der Konfiguration

$$\underbrace{\frac{XX}{XX}\ ;\ \frac{XX}{XX}}$$

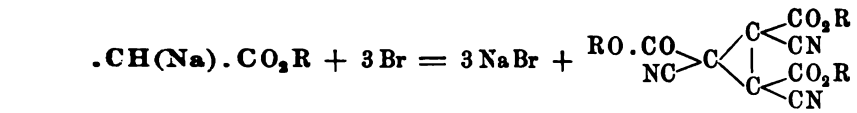
wäre eine racemische Verbindung zweier Komponenten. Sie wurde zu von Schacherl[3]) durch Einwirkung von Brommaleïnsäureester a Natriummalonsäureester dargestellt und als Propargylentetracarbons beschrieben. Näher untersucht wurde sie von Buchner und Witter Die Säure schmilzt bei 196 bis 198° und gibt, auf 180 bis 210° erhi die trans-Cyklopropantricarbonsäure-1,2,3 (S. 443).

Der Methylester kristallisiert aus Äther in großen, farblo Prismen, welche bei 85° schmelzen und bei 205 bis 215° unter 50 Druck sieden.

Die cis-1,2-trans-1,3-Cyklopropantetracarbonsäure entsteht a durch Verseifen des Tricyan-1,2,3-cyklopropan-1,2,3-tricarb säureäthylesters, welcher nach Errera und Perciabosco[5]) d Einwirkung von Brom oder Jod auf die Natriumverbindung des Cy essigesters entsteht:

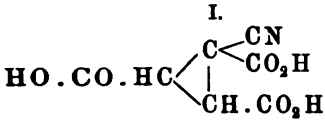
---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 66, 122 (1902). — [2]) Ann. Chem. Ph 284, 207 (1895). — [3]) Ibid. 229, 91 (1885). — [4]) Ibid. 284, 223 (1895) [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 2976 (1900).

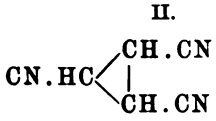


Ester kristallisiert in Blättchen oder Nadeln, welche bei 119° schmelzen. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht die Cyklopropantricarbonsäure, verdünntes Barytwasser erzeugt in der Kälte zwei, bei 194 bis 195° bzw. 182 bis 184° schmelzende Körper, welche als Cyklopropan-1-cyklopropantricarbonsäure-1, 2, 3 (I.) und Tricyan-1, 2, 3-cyklopropan (II.) angesprochen werden:

I.



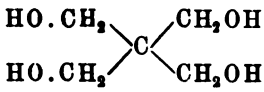
II.



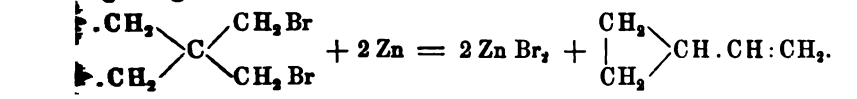
B. Ungesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe.

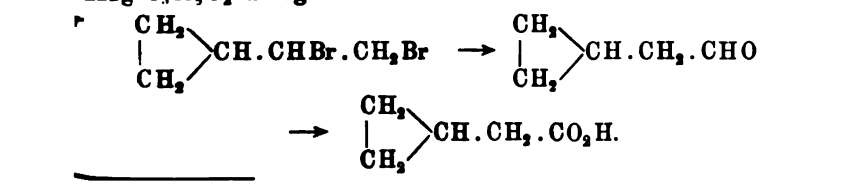
Als Vinylcyklopropan, $C_3H_5.CH:CH_2$, ist ein Kohlenwasserstoff zu bezeichnen, welchen Gustavson[1]) durch Erhitzen des aus Pentaerythrit entstehenden Tetrabromhydrins mit Zink und Alkohol auf 60 bis 70° erhielt. Falls dem Pentaerythrit die Konstitution



zukommt (Tollens und Wigand[2]), findet bei dieser Reaktion eine Umlagerung des Kohlenstoffskelettes statt:



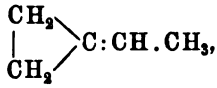
Das Vinylcyklopropan siedet bei 40° und besitzt das spezifische Gewicht $d_0^{0} = 0{,}7431$; $D_0^{20} = 0{,}7229$. Daß der Kohlenwasserstoff die angegebene Konstitution hat, geht daraus hervor, daß sein Dibromid (S. 430) beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser einen Aldehyd[3]) liefert, welcher bei der Oxydation in eine Säure von der Zusammensetzung $C_5H_8O_2$ übergeht:



[1]) Compt. rend. 123, 242 (1896). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 265, 337 (1891). — [3]) Vgl. Gustavson und Bulatow, Journ. prakt. Chem. 54, 97 (1896); [2] 56, 93 (1897).

Durch gemäßigte Oxydation liefert das Vinyltrimethylen das $C_3H_5.CH(OH).CH_2OH$ (S. 430).

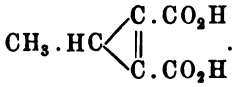
Das Äthylidencyklopropan, von der Konstitution



bildet sich durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf das H des Vinyltrimethylens (Gustavson). Es siedet bei 37,5° und spez. Gew. $D_0^4 = 0{,}7235$.

2. Ungesättigte Carbonsäuren.

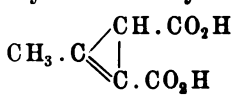
Methyltrimethenyldicarbonsäure, $C_6H_6O_4$, deren N der von uns befolgten Nomenklatur Methyl-1-cyklopr dicarbonsäure-2,3 wäre, nannte Feist[1]) eine Verbindun durch Einwirkung von konzentrierter Kalilösung auf Bromisode säureester entsteht. Ihr wurde folgende Konstitution zugespr



Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, sch 200° und zersetzt sich einige Grade höher. Es gelingt n Anhydrid der Säure darzustellen.

Das Calciumsalz, $C_6H_4O_4Ca + 3H_2O$, kristallisiert au in gut ausgebildeten monoklinen Kristallen; zwei Mole des wassers entweichen leicht, das dritte erst bei 195 bis 200°.

Beim Erhitzen der Säure mit überschüssigem Brom im steht das Dibromid, $C_6H_6Br_2O_4$, welches aus Wasser in Körn Schmelzp. 240° kristallisiert. Wird dieses Dibromid mit Natrium behandelt, so entsteht eine isomere Säure, $C_6H_6O_4$, welche v als asymmetrische Methyltrimethenyldicarbonsäure

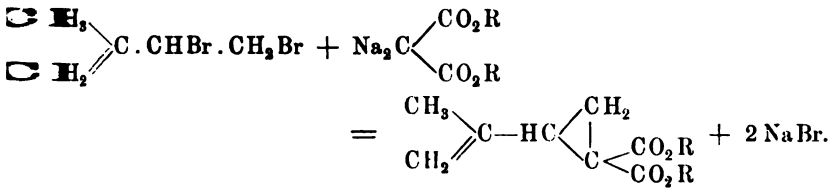


bezeichnet wird. Sie schmilzt, aus Wasser kristallisiert, bei

Über die Spaltung des Trimethylenringes in diesen Körp Bromwasser wird auf die Originalabhandlung[1]) hingewiesen.

Isoprensäure, $C_5H_{10}O_4$, wurde eine Verbindung mi bindung in der Isopropylgruppe genannt, deren Äthylester I durch Einwirkung von Isoprendibromid auf Natriummalons erhielt:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 751, 759 (1893). — [2]) Jo phys.-chem. Ges. 33, 540 (1901).

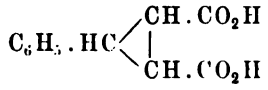


Dieser Äthylester siedet bei 125 bis 128° (Druck 15 mm) und geht beim Verseifen mit alkoholischem Kali in die Säure über, welche eine zähe, in Äther lösliche Flüssigkeit darstellt. Beim Stehen liefert sie eine bei 115° schmelzende Modifikation, welche in Wasser löslich, in Äther unlöslich ist. Da die Konstitution des bei der Kondensation angewandten Dibromides nicht feststeht, so bleibt auch die Formel der Isoprensäure unsicher.

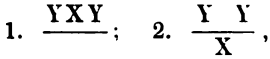
C. Phenylderivate des Cyklopropans.

Von den phenylierten Abkömmlingen des Cyklopropans sind nur die folgenden Carbonsäuren bekannt:

Phenyl-1-cyklopropandicarbonsäure-2,3, $C_{11}H_{10}O_4$, hat die Konstitution



und entweder die Konfiguration 1. oder 2. (X = C_6H_5; Y = CO_2H):



da sie durch Destillieren in ein bei 134° schmelzendes Anhydrid, $C_6H_5 . C_3H_3{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O$, übergeht, woraus die ursprüngliche Säure wieder regeneriert werden kann.

Der bei 256 bis 257° (Druck 120 mm) siedende Diäthylester der Säure entsteht bei der Destillation des Phenylpyrazolindicarbonsäureesters, des Kondensationsproduktes aus Diazoessigester und Zimtsäureester[1]). Die daraus durch Verseifen erhaltene Säure wird aus Alkohol in Prismen abgeschieden, welche bei 175° schmelzen. Sie ist gegen Kaliumpermanganat, Natriumamalgam, Brom sowie Bromwasserstoffsäure beständig und bildet sowohl saure wie normale Salze.

Der Dimethylester kristallisiert aus Ligroin in Nadeln, welche bei 63° schmelzen und bei 200 bis 214° (Druck 20 mm) destillieren.

Phenyl-1-cyklopropantricarbonsäure-2,2,3, $C_6H_5 . C_3H_2(CO_2H)_3$. Der Trimethylester, welcher bei 47° schmilzt und bei 209 bis 210° (Druck 20 mm) siedet, wurde von Buchner und

[1]) Buchner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 2645 (1888); Buchner und Dessauer, ibid. 25, 1147 (1892).

Dessauer[1]) durch Kondensation von Dibromhydrozimtsäuremethylester mit Natriummalonsäureester gewonnen. Die daraus erhaltene freie Säure kristallisiert aus der Lösung in feuchtem Äther auf Zusatz von Ligroin in großen Kristallen, welche 4 Mole Kristallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Nach dem Trocknen bei 110° schmilzt sie bei 188° unter starker Gasentwickelung, dabei in Phenylisocrotonsäure und Kohlendioxyd zerfallend:

$$C_6H_5.HC\begin{cases}CH.CO_2H\\ |\\ C(CO_2H)_2\end{cases} = C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H + 2CO_2.$$

Styryl-1-cyklopropancarbonsäure, $C_{12}H_{12}O_2$, entsteht, wie von der Heide[2]) fand, in Form ihres bei 42 bis 43° schmelzenden Äthylesters, bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Phenylbutadiën:

$$C_6H_5.CH:CH.CH:CH_2 + CHN_2.CO_2R = \begin{matrix}C_6H_5.CH:CH.HC\text{——}CH_2\\ \diagdown\quad\diagup\\ CH.CO_2R\end{matrix} + N_2.$$

Die freie Säure schmilzt bei 130° und gibt ein Amid, $C_6H_5.CH:CH.C_3H_4.CO.NH_2$, vom Schmelzp. 160°. Sie bildet ein Dibromid, $C_6H_5.CHBr.CHBr.C_3H_4.CO_2H$, welches bei 203 bis 204° schmilzt, und wird von Kaliumpermanganat zu trans-Cyklopropandicarbonsäure-1,2 oxydiert. Mit Natrium und Alkohol behandelt, geht sie in Phenyl-6-hexansäure über:

$$C_6H_5.CH:CH.C_3H_4.CO_2H + 4H = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H,$$

während das Hydrobromid der Säure bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Phenetyl-1-cyklopropancarbonsäure, $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_3H_4.CO_2H$, übergeht, deren Amid bei 104 bis 105° schmilzt.

2. Gruppe des Cyklobutans oder Tetramethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe und ihre Substitutionsprodukte.

Der Stammkohlenwasserstoff der Gruppe, das Cyklopropan oder Tetramethylen, C_4H_8, ist nicht bekannt. Wohl aber hat Perkin jun.[3]) die Monohalogensubstitutionsprodukte, den entsprechenden einwertigen Alkohol und das primäre Amin dargestellt.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1153 (1892). — [2]) Ibid. **37**, 2104 (1904). — [3]) Chem. News **69**, 202 (1894); **70**, 265 (1894). Journ. Chem. Soc. **65**, 950 (1894); vgl. Freund und Gudemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2692 (1888).

Einwirkung von Brom und Kaliumhydroxyd auf das Amid utancarbonsäureamids entsteht das Cyklobutylamin,

$$\begin{array}{l} \\ \text{.CO.NH}_2 \end{array} + \text{Br}_2 + 2\,\text{KOH} = \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{.CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{.CH.NH}_2 \end{array} + \text{CO}_2 + 2\,\text{KBr} + \text{H}_2\text{O}.$$

ein farbloses Öl, welches bei 81° siedet und einen amyl-Geruch besitzt. In Wasser wird es unter Wärmeentwicke- und zieht Kohlensäure begierig aus der Luft an. Sein orid bildet aus Alkohol prismatische Nadeln, welche mit rasserstoffsäure zu dem in orangefarbenen Oktaëdern kri- en Chloroplatinat, $(C_4H_9N)_2.H_2PtCl_6$, zusammentreten. Kochen des Hydrochlorids mit Natriumnitrit wird das Oxy- an, $C_4H_7.OH$, gewonnen, ein an Butylalkohol erinnernd Öl vom Siedepunkt 123°. Rauchende Bromwasserstoffsäure ls, neben 1,3-Dibrombutan, das entsprechende Bromid, lches bei 104° siedet. Das Chlorid, C_4H_7Cl, entsteht bei ung von Phosphorpentachlorid auf den Alkohol. Es hat 85°. Wird es mit einer alkoholischen Lösung von Jod- ırmt, so geht es in das Jodid, C_4H_7J, über, welches bei und sich an der Luft färbt.

ethylcyklobutan, $C_4H_7.CH_3$, entsteht durch Einwirkung n auf Dibrom-1,4-pentan und ist eine bei 39 bis 42° siedende (Perkin und Colman[1]). Denselben Kohlenwasserstoff an neben anderen Kondensationsprodukten, als er käufliches Aluminiumchlorid behandelte[2]). Methylcyklobutan wird trierter Jodwasserstoffsäure in der Kälte nicht angegriffen. m Kohlenwasserstoff leiten sich das Cyklobutylcarbinol und te her, welche die substituierenden Gruppen in der Methyl- alten.

butylcarbinol, $C_4H_7.CH_2OH$, erhielt Perkin jun.[3]) ktion des Chlorides der Cyklobutancarbonsäure in feuchtem atrium:

$$\begin{array}{l} \text{.CH}_2 \\ \text{.CH.COCl} \end{array} + 4\,\text{H} = \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{.CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{.CH.CH}_2\text{OH} \end{array} + \text{HCl}.$$

e Körper entsteht, neben Cyklopentanol, durch Einwirkung trit auf Tetramethylenmethylamin (Demjanow und Lusch- r siedet bei 143 bis 144° und zeigt die Dichte $D_4^4 = 0{,}9162$;

n. Chem. Soc. 53, 201 (1888). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 324, 26 Journ. Chem. Soc. 79, 329 (1901). — [4]) Journ. russ. phys.-chem. 1903).

$D_{25}^{25} = 0{,}9029$. Das molekulare Brechungsvermögen für Natriumlicht beträgt bei 8,7° 42,03. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht er in einen Aldehyd über, welcher durch Einwirkung von Silberoxyd Cyklobutancarbonsäure liefert.

Tetramethylenmethylamin oder Aminomethylcyklobutan, $C_4H_7.CH_2.NH_2$, stellten Freund und Gudeman[1]) durch Einwirkung von Natrium und Alkohol auf das Nitril der Cyklobutancarbonsäure dar:

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ | \quad\;\; | \\ CH_2.CH.CN \end{array} + 4H = \begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ | \quad\;\; | \\ CH_2.CH.CH_2.NH_2 \end{array}.$$

Es siedet bei 110°, riecht stark basisch und reagiert alkalisch. Das Hydrochlorid, $C_5H_{11}N.HCl$, fällt auf Zusatz von Äther in Alkohol in prachtvollen Kristallen aus, welche bei 234 bis 236° schmelzen.

Der Harnstoff, $C_4H_7.CH_2.NH.CO.NH_2$, aus dem Hydrochlorid und Kaliumcyanat dargestellt, kristallisiert aus heißem, absolutem Alkohol in langen, schuppigen Nadeln vom Schmelzp. 116°.

Der Thioharnstoff, $C_4H_7.CH_2.NH.CS.NH_2$, schmilzt bei 67 bis 68°.

Eine Reihe von einwertigen, sekundären Alkoholen entstehen nach Perkin jun. und Sinclair[2]) durch Reduktion der unten beschriebenen Ketone, des Cyklobutylmethylketons, des Cyklobutyläthylketons und des Cyklobutylphenylketons, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ | \quad\;\; | \\ CH_2.CH.CO.CH_3 \end{array} + 2H = \begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ | \quad\;\; | \\ CH_2.CH.CH(OH).CH_3 \end{array}.$$

Tetramethylenmethylcarbinol, $C_4H_7.CH(OH).CH_3$; Siedepunkt 144 bis 145°.

Tetramethylenäthylcarbinol, $C_4H_7.CH(OH).CH_2.CH_3$, Siedep. 162°. Sein Acetat, $C_7H_{13}.O.C_2H_3O$, siedet bei 178 bis 179°. Konzentrierte Brom- bzw. Jodwasserstoffsäure liefern das Bromid, $C_4H_7.CHBr.CH_2.CH_3$, bzw. das Jodid, $C_4H_7.CHJ.CH_2.CH_3$, welche bei 110° (Druck 120 mm) bzw. 105 bis 107° (Druck 80 mm) sieden.

Tetramethylenphenylcarbinol, $C_4H_7.CH(OH).C_6H_5$; Siedepunkt 257°.

Neben diesen Alkoholen entstehen die entsprechenden Pinakone:

Ditetramethylendiäthylglykol Schmelzp. 95°	Ditetramethylendiphenylglykol Schmelzp. 153 bis 154°
$\begin{array}{l} C_4H_7.C(OH).C_2H_5 \\ \qquad\;\; \vert \\ C_4H_7.C(OH).C_2H_5 \end{array}$	$\begin{array}{l} C_4H_7.C(OH).C_6H_5 \\ \qquad\;\; \vert \\ C_4H_7.C(OH).C_6H_5 \end{array}$.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 2697 (1888); Demjanow und Luschnikow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 26 (1903). — [2]) Journ. Chem. Soc. 61, 36 (1892).

2. Ketone.

Cyklobutylmethylketon, $C_4H_7.CO.CH_3$, bildet sich durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das Chlorid der Cyklobutancarbonsäure (Perkin jun. und Sinclair[1]):

$$2\ \begin{array}{l}CH_2.CH_2\\ |\quad\ |\\ CH_2.CH.COCl\end{array} + Zn(CH_3)_2 = 2\ \begin{array}{l}CH_2.CH_2\\ |\quad\ |\\ CH_2.CH.CO.CH_3\end{array} + ZnCl_2.$$

Es ist ein bei 134° (Druck 738 mm) siedendes Öl, dessen Oxim, $C_4H_7.C(NOH).CH_3$, bei 60 bis 61° schmilzt.

Ähnlich entsteht vermittelst Zinkäthyl das Cyklobutyläthylketon, $C_4H_7.CO.C_2H_5$, vom Siedep. 155 bis 156°. Sein Oxim, $C_4H_7.C(NOH).C_2H_5$, siedet bei 208 bis 209°.

Das Chlorid der Cyklobutancarbonsäure reagiert in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Benzol unter Bildung von Cyklobutylphenylketon, $C_4H_7.CO.C_6H_5$, welches wie Acetophenon riecht und bei 258 bis 259° (Druck 740 mm) siedet. Es entsteht auch durch Kohlendioxydabspaltung aus der Benzoyl-1-cyklobutancarbonsäure (Perkin[2]).

Dicyklobutylketon, $C_4H_7.CO.C_4H_7$, bildet sich bei der trockenen Destillation des cyklobutancarbonsauren Calciums. Es siedet bei 204 bis 205° und riecht stark nach Pfefferminze (Perkin und Colman[3]).

Durch Destillation der Barytsalze von $\alpha\alpha$-Dimethyl- und Diäthylglutarsäure haben Jakowlew und Bjelzoff[4]) zwei Ketone vom Siedepunkt 115 bis 120° und 160 bis 165° erhalten, in denen sie das Dimethyl-1,3- und Diäthyl-1,3-cyklobutanon-2, $(CH_3)_2.C_4H_4O$, und $(C_2H_5)_2.C_4H_4O$, vermuten. Dies geben mit essigsaurem Semicarbazid kristallisierte Produkte.

3. Carbonsäuren.

Bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf die Dinatriumverbindung des Malonsäureesters entsteht, neben viel Pentantetracarbonsäureester, der Diäthylester der Cyklobutandicarbonsäure-1,1, welcher bei 223 bis 225° siedet (Perkin jun.[5]). Die freie Säure kristallisiert beim Verdunsten ihrer Lösung in Äther oder Benzol in langen Nadeln, welche bei 154 bis 156° unter Kohlendioxydentwickelung schmelzen und in Wasser äußerst leicht löslich sind. Der Äthylester der Cyan-1-cyklobutancarbonsäure-1 entsteht durch Kondensation von Trimethylenbromid mit Natriumcyanessigester[6]). Die

[1]) Journ. Chem. Soc. **61**, 36 (1892). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1792 (1883). — [3]) Ibid. **19**, 3110 (1886). — [4]) Chem. Centralbl. **1897**, II, 342. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1793 (1883); Journ. Chem. Soc. **51**, 12 (1887). — [6]) Ibid. **75**, 932 (1899).

freie Säure kristallisiert aus einer Mischung von Äther und Schwefelkohlenstoff und schmilzt bei 69 bis 70°.

Beim Erhitzen der Cyklobutandicarbonsäure-1,1 auf 210° destilliert die Cyklobutancarbonsäure, $C_4H_7.CO_2H$, über. Sie ist ölig, siedet bei 193 bis 195° und besitzt einen an die höheren Fettsäuren erinnernden Geruch. Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert daraus im Vakuum über Schwefelsäure in Nadeln.

Das Amid, $C_4H_7.CO.NH_2$, entsteht beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der Säure im Rohre auf 230 bis 250°. Es siedet bei etwa 240° und kristallisiert aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 138° (Freund und Gudeman[1]).

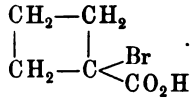
Das Nitril, $C_4H_7.CN$, welches durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf das Amid entsteht, siedet bei 150°. Es wird auch durch Kohlendioxydabspaltung aus Cyan-1-cyklobutan-1-carbonsäure (siehe oben) erhalten (Perkin jun. und Carpenter[2]).

Das Chlorid, $C_4H_7.COCl$, und das Anhydrid, $(C_4H_7.CO)_2O$, in gewöhnlicher Weise dargestellt, zeigen die Siedepunkte 142 bis 143° bzw. 160°.

Das Anilid, $C_4H_7.CO.NH.C_6H_5$, wird durch Kochen des Amids mit Anilin erhalten und kristallisiert aus Alkohol in langen spitzen Nadeln vom Schmelzp. 111°.

Der Äthylester, $C_4H_7.CO.OC_2H_5$, siedet bei 159 bis 162° (Freund und Gudeman).

Wird die Cyklobutancarbonsäure mit Brom und Phosphor erwärmt, so entsteht die Brom-1-cyklobutancarbonsäure-1, von folgender Konstitution:



Sie ist fest und schmilzt bei 48 bis 50°. Es gelingt nicht, aus dieser Säure Bromwasserstoff abzuspalten. Wässeriges Kali erzeugt die Oxy-1-cyklobutancarbonsäure, $C_4H_7(OH).CO_2H$, eine bei 205 bis 210° siedende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, mit alkoholischer Kalilauge entsteht Äthoxy-1-cyklobutancarbonsäure-1, $C_4H_7(OC_2H_5).CO_2H$, die ebenfalls ölig ist und bei 164 bis 165° (Druck 60 mm) siedet. Auch die Oxysäure spaltet nicht Wasser ab, unter Bildung einer ungesättigten Säure. Mit Acetanhydrid entsteht die bei 72 bis 74° schmelzende Acetoxycyklobutancarbonsäure, $C_4H_7{<}^{O.C_2H_3O}_{CO_2H}$ (Perkin jun. und Sinclair[3]).

Methyl-1-cyklobutandicarbonsäure-3,3, $CH_3.C_4H_5.(CO_2H)_2$, von der Konstitution

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2692 (1888). — [2]) Journ. Chem. Soc. **75**, 932 (1899). — [3]) Ibid. **61**, 36 (1892).

$$\cdot CH_3 . CH{-}CH_2$$
$$\quad\quad | \quad\quad | \quad ,$$
$$CH_2 . C(CO_2H)_2$$

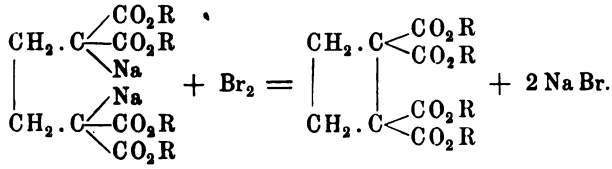
stellten Ipatjew und Mikeladse[1]) dar. Durch Einwirkung von Methyltrimethylenbromid auf Dinatriummalonsäureester entsteht zunächst der bei 155 bis 165° (Druck 155 mm) siedende Äthylester der Säure, $CH_3 . C_4H_5(CO_2C_2H_5)_2$; die daraus durch Verseifen erhaltene freie Säure wird durch Umkristallisieren aus Chloroform gereinigt und schmilzt bei 157 bis 158°.

Die Cyklobutandicarbonsäure-1,2, $C_4H_6(CO_2H)_2$, kommt in drei stereomeren Formen vor:

$$1.\ \frac{X\,X}{\quad}; \quad 2.\ \frac{X}{X}; \quad 3.\ \frac{X}{X},$$

von denen 2. und 3. optisch aktiv und zu einer racemischen Verbindung, der trans-Cyklobutandicarbonsäure-1,2, zusammentreten können. Die Form 1. ist dagegen unspaltbar und stellt die cis-Säure dar.

cis-Cyklobutandicarbonsäure-1,2 bildet sich bei der Kohlendioxydabspaltung aus der Cyklobutantetracarbonsäure-1,1,2,2, $C_4H_4(CO_2H)_4$, deren Tetraäthylester durch Einwirkung von Brom auf Dinatriumbutantetracarbonsäureester (Perkin jun.[2]) entsteht:



Die daraus durch Verseifen mit Baryumhydrat erhaltene freie Tetracarbonsäure, welche aus Wasser in schönen Kristallen abgeschieden wird, die 2 Mole Kristallwasser enthalten, schmilzt bei 137 bis 138° und spaltet bei 200° 2 Mole Kohlendioxyd ab. Beim Destillieren unter vermindertem Druck (160 mm) geht das Anhydrid der cis-Cyklobutandicarbonsäure-1,2 bei 210 bis 212° über. Es wird auch beim kurzen Kochen der Säure mit Acetylchlorid gebildet, siedet bei gewöhnlichem Druck bei 270 bis 273° und bildet aus Acetylchlorid Kristalle vom Schmelzp. 77°.

Das Anhydrid löst sich in heißem Wasser zu der cis-Säure; diese kristallisiert, beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure, in großen Tafeln, welche bei 137 bis 138° schmelzen. Der Methylester, $C_4H_6(CO_2CH_3)_2$, siedet bei 225°, der Äthylester, $C_4H_6(CO_2C_2H_5)_2$, bei 238 bis 242°. Ersterer liefert beim Stehen mit konzentriertem Ammoniak das Diamid, $C_4H_6(CO . NH_2)_2$, welches aus heißem Wasser in Prismen vom Schmelzp. 228° kristallisiert.

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 34, 351 (1902). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2243 (1893); Journ. Chem. Soc. 65, 572 (1894).

Beim Kochen des Anhydrids mit Anilin entsteht das Anil, $C_4H_6(CO)_2NC_6H_5$, welches ein ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen zeigt und bei 127° schmilzt.

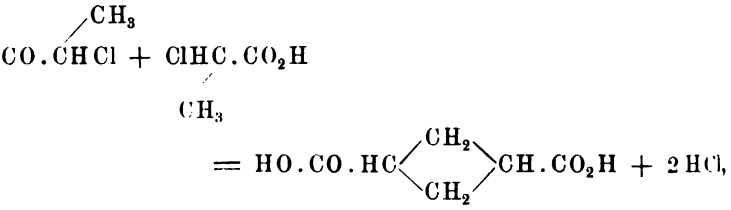
trans-Cyklobutandicarbonsäure-1,2 wird beim Erhitzen der cis-Säure mit konzentrierter Salzsäure auf 190° erhalten. Sie scheidet sich aus der Salzsäure enthaltenden Lösung in Nadeln vom Schmelzp. 131° ab. Die Säure spaltet sogar beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 160° kein Wasser ab und geht erst beim wiederholten Destillieren allmählich in das Anhydrid der cis-Säure über (Perkin).

Cyklobutandicarbonsäure-1,3, $C_4H_6(CO_2H)_2$. Dieser Körper kommt in zwei inaktiven unspaltbaren Formen vor (vgl. S. 372):

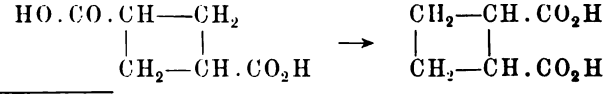
$$1.\ \frac{X_2}{};\quad 2.\ \frac{X}{X},$$

welche beide bekannt sind. Erstere Form wird als cis-Säure, die zweite als trans-Säure bezeichnet.

Die trans-Cyklobutandicarbonsäure-1, 3 ist die am längsten bekannte Verbindung der Cyklobutanreihe. Sie wurde 1881 von Markownikow und Krestownikow[1]) durch Einwirkung von Natriumäthylat auf den α-Chlorpropionsäureester erhalten und als Tetrylendicarbonsäure bezeichnet. Die ihr damals gegebene Konstitution, welche aus folgendem Schema erhellt:



hat sich als richtig erwiesen. Als Markownikow später[2]) die Anhydrisierbarkeit der Säure untersuchte, erhielt er durch Destillation des Einwirkungsproduktes von Acetylchlorid auf das Silbersalz der Säure ein Anhydrid vom Schmelzp. 49 bis 50°, welches aber nicht der ursprünglichen Säure, deren Schmelzpunkt bei 170 bis 171° liegt, sondern einer isomeren und leichter löslichen Säure vom Schmelzp. 138 bis 139° angehörte. Dieser zweiten Säure legte Markownikow, statt an eine naheliegende Stereoisomerie zu denken, die nur unter „Wanderung" des Carboxyles mögliche und von vornherein ganz unwahrscheinliche Formel einer Cyklobutandicarbonsäure-1,2 zu:

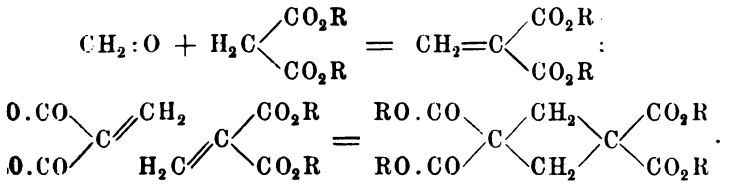


[1]) Ann. Chem. Pharm. 208, 333 (1881). — [2]) Chem. Centralbl. 1890, I, 424; II, 232. Journ. russ. phys.-chem. Ges. 22, I, 279 (1890).

Durch eine Untersuchung von Haworth und Perkin jun.[1]) das Verhältnis der beiden Säuren zueinander endgültig klar- Es zeigte sich, daß die ursprüngliche Säure (Schmelzp. 170 [1°]) die trans-Cyklobutandicarbonsäure-1,3 darstellt, weil sie kein Anhydrid, sondern z. B. mit Acetylchlorid das Anhydrid der Säure, der cis-Säure, bildet. Sowohl die trans- wie die cis- entstehen nebeneinander bei der Einwirkung von Natriumäthylat Chlorpropionsäureester; letztere findet sich in den Mutterlaugen ten Säure.

ie trans-Cyklobutandicarbonsäure-1,3 kristallisiert aus Wasser mbischen Säulen, die bei 171° schmelzen und bei höherer Tem- r in feinen Nadeln sublimieren. Der Äthylester ist eine an- n riechende, bei 230° siedende Flüssigkeit. Mit Acetanhydrid die Säure ein Doppelanhydrid, $C_4H_6(CO.O.C_2H_3O)_2$, in eines dicken, nur allmählich kristallisierenden Sirups. Acetyl- l führt die Säure, wie erwähnt, in das Anhydrid der cis-Säure

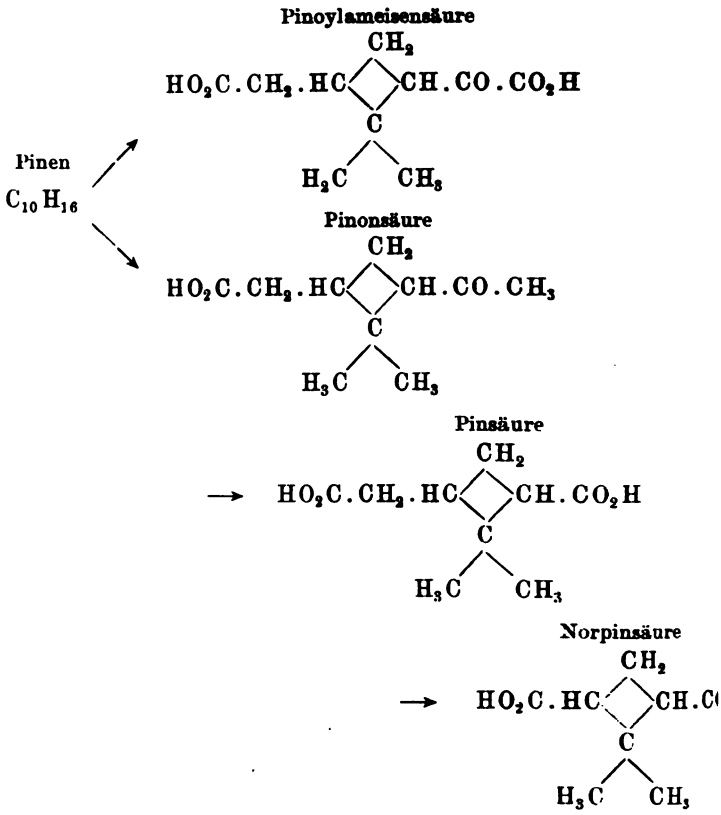
is-Cyklobutandicarbonsäure-1,3 (siehe oben) ist in Wasser 10 mal löslicher als die trans-Verbindung und bildet farblose le vom Schmelzp. 135 bis 136°. Sie entsteht auch durch Kohlen- abspaltung aus der Cyklobutantetracarbonsäure-1,1,3,3, Äthylester durch Einwirkung von Formaldehyd auf Malonsäure- in Gegenwart von Essigsäureanhydrid auftritt. Hierbei bildet ethylenmalonsäureester, welcher dann zu dem ersteren Ester nsiert wird (Haworth und Perkin[2]):



Das Anhydrid der cis-Cyklobutandicarbonsäure, $C_4H_6{<}^{CO}_{CO}{>}O$, eht durch Einwirkung von Acetylchlorid sowohl auf die trans-, auf die cis-Säure. Sie ist in Äther schwer löslich und kristallisiert adeln, welche bei 50 bis 51° schmelzen.

Als Dicarbonsäuren der Cyklobutanreihe hat sich folgende Reihe Säuren erwiesen (v. Baeyer), welche bei dem oxydativen Abbau Pinens mit Kaliumpermanganat entstehen (vgl. S. 180 ff.):

[1]) Chem. Centralbl. **1898**, I, 829; Journ. chem. Soc. 73, 330 (1898). — c. cit.; vgl. auch Guthzeit und Dressel; Ann. Chem. Pharm. 256, (1889).

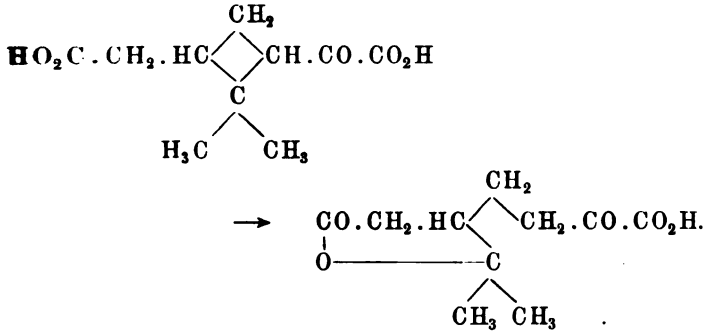


Die Pinonsäure, $(CH_3)_2C_4H_4<^{CO.CH_3}_{CH_2.CO_2H}$, welche als Ac
1-dimethyl-2,2-cyklobutanessigsäure-3 aufzufassen ist, w
zuerst von Tiemann und Semmler[1]) durch Oxydation von Rob
mit Kaliumpermanganat erhalten. v. Baeyer stellte sie später
kristallinischem Zustande völlig rein dar, indem er die Oxydatio
niedriger Temperatur ausführte. Sie kristallisiert aus Wasser in T
oder Blättchen, welche bei 103 bis 105° schmelzen, und ist in h
Wasser nicht sehr leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer lö
Gegen Kaliumpermanganat ist sie beständig. Obwohl aus ak
Pinen dargestellt, ist sie optisch inaktiv.

Als Nebenprodukt bei der Bildung der Pinonsäure trit
Pinoylameisensäure (siehe oben), $HO_2C.CH_2.C_4H_4(CH_3)$
$.CO_2H$, auf (v. Baeyer[3]), und wird vermittels ihrer gut kristallis

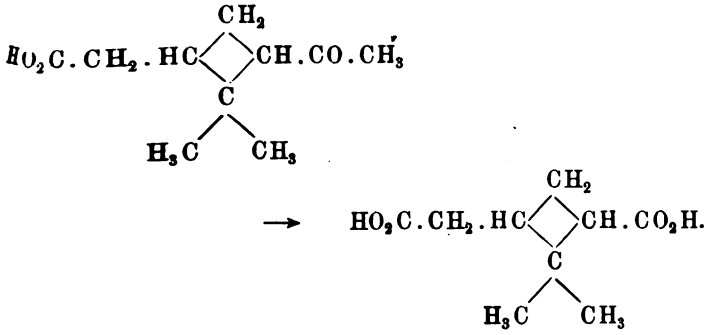
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1344 (1895). — [2]) Ibid. 29, 2
(1896). — [3]) Ibid. 29, 1912 (1896).

mbisulfitverbindung isoliert. Sie ist in heißem Wasser fast in
l Verhältnis löslich und scheidet sich aus der konzentrierten
ng in dünnen Blättchen ab, welche unscharf zwischen 78 und 80°
zen. Das Phenylhydrazon, $C_{16}H_{20}N_2O_4$, kristallisiert,
Ausspritzen der methylalkoholischen Lösung mit Wasser, als hell-
, bei 192,5° unter Gasentwickelung schmelzendes Pulver. Blei-
xyd und Essigsäure führte die Säure in die Pinsäure über. Von
nter Schwefelsäure wird sie zu Homoterpenoylameisensäure um-
rt:



Bei der Reduktion der Pinoylameisensäure entsteht eine Oxy-
opinsäure, $C_{10}H_{16}O_5$[1]).

Die Pinsäure oder Dimethyl-2, 2-cyklobutanessig-
rbonsäure-1, $HO_2C.CH_2.C_4H_4(CH_3)_2.CO_2H$, bildet sich bei
Oxydation von Pinonsäure mit Natriumhypobromit[2]):

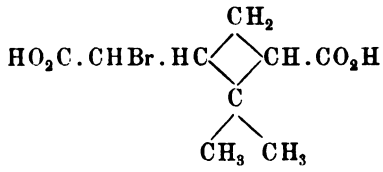


heidet sich beim langsamen Verdunsten ihrer wässerigen Lösung
gen Prismen vom Schmelzp. 101 bis 102,5° ab, ist in kaltem
er ziemlich schwer löslich und wird von Kaliumpermanganat in der
nicht angegriffen. Beim Bromieren in Gegenwart von Brom-

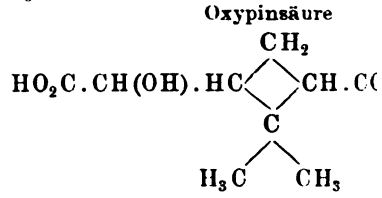
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 2789 (1896). — [2]) v. Baeyer, ibid. 5 (1896).

phosphor entsteht die **Monobrompinsäure**, $C_9H_{13}BrO_4$, durch Kochen mit Baryumhydroxyd in die **Oxypinsäure**, C_9 übergeht. Letztere kristallisiert aus heißem Wasser in dick 193 bis 194° schmelzenden Tafeln. Daß das Bromatom u Hydroxyl in den letzteren Verbindungen in dem Essigsäurer Pinsäure vorhanden sind, gemäß den Formeln:

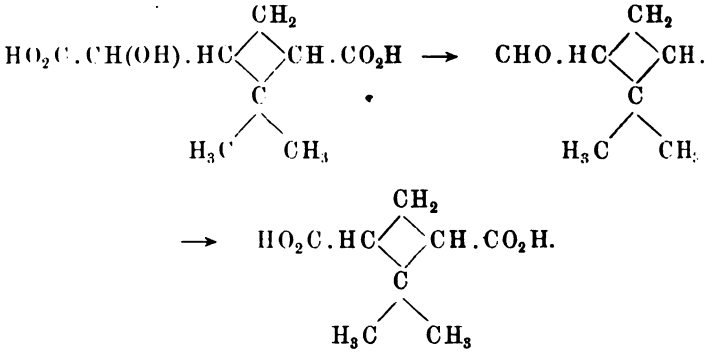
Brompinsäure



Oxypinsäure



beweist der Umstand, daß die Oxypinsäure beim Kochen ihrer rigen Lösung mit Bleisuperoxyd einen Aldehyd, die **Aldehydon säure**, liefert, welche bei weiterer Oxydation mit Kaliumperm oder Chromsäure in die Norpinsäure übergeht (v. Baeyer[1]):

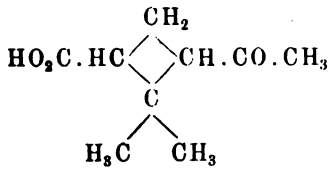


Norpinsäure, $(CH_3)_2C_4H_4(CO_2H)_2$, entsteht auch, auße letzteres Verfahren, durch direkte Oxydation der Pinsäure mit säure, doch ist die Ausbeute in diesem Falle weniger gut. Sie k siert aus Äther in großen, kurz prismatischen Kristallen, wel 173 bis 175° schmelzen und schon wenig über 100° in Nadel mieren. Die Säure, welche wohl die trans-Modifikation darst

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1908 (1896).

sehr beständig, siedet in kleineren Mengen unzersetzt und wird von kaltem Kaliumpermanganat nicht angegriffen. Brom wirkt in Gegenwart von Bromphosphor substituierend ein [1]).

Pinononsäure, $C_9H_{14}O_3$, ist ein niedrigeres Homologe der Pinonsäure, von der Konstitution



Sie wurde von Wagner und Ertschikowsky [2]) beim vorsichtigen Oxydieren des Pinens bei 0° mit 1 proz. Kaliumpermanganat in kleiner Menge erhalten und aus der bei 130 bis 135° (Druck 14 mm) siedenden Fraktion des mit Methylalkohol esterifizierten Säuregemenges durch Verseifen isoliert. Sie kristallisiert aus Chloroform in durchsichtigen Rhomboedern und Prismen, die bei 128 bis 129° schmelzen. Mit Hydroxylamin liefert sie ein bei 178 bis 180° schmelzendes Oxim, $C_9H_{15}NO_3$.

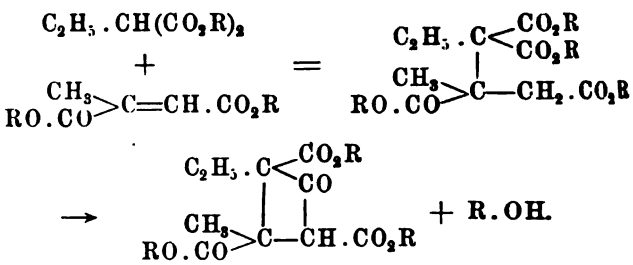
4. Ketonsäuren.

Außer den früher erwähnten Ketonsäuren des Cyklobutans beanspruchen die folgenden von Michael dargestellten Ketoderivate Interesse, weil sie den Ketonsauerstoff an einem Ringkohlenstoffatom enthalten.

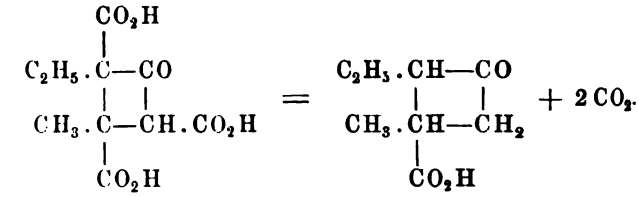
Bei der Addition von Natriummalonsäureester zu ungesättigten Estern der Fettreihe hatten Michael und Schultheß [3]) beobachtet, daß in alkoholischer Lösung Produkte von saurer Natur entstehen, welche aus Natriumcarbonatlösung durch Kohlensäure fällbar waren; in ätherischer Lösung treten diese Produkte stark zurück. Bei näherem Studium dieser Reaktion ergab sich (Michael [4]), daß hierbei Ketoderivate des Tetramethylens gebildet werden. Die Ausbeute an denselben ist von der Konstitution des ungesättigten Esters stark abhängig; aus Natriumäthylmalonsäureester und Crotonsäureester entsteht z. B. nur wenig eines sauren Produktes, aus Fumarsäureester bedeutend mehr und beim Citraconsäureester ist die Reaktion in dieser Richtung fast vollständig. Der Mechanismus der Reaktion wird aus den folgenden Gleichungen ersichtlich, welche sich auf Äthylmalonsäure und Citraconsäureester beziehen:

---

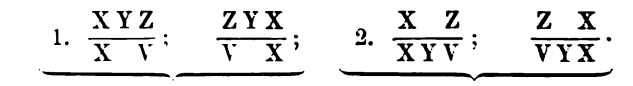
[1]) v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1910, 2788 (1896). — [2]) Ibid. 29, 881 (1896). — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] 45, 55 (1892). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 3741 (1900).



Der resultierende Methyl-1-äthyl-2-keto-3-cyklobut 1,2,4-tricarbonsäureester, ein bei 208 bis 209° unter 16 Druck siedendes Öl, spaltet, weil zwei Carboxäthyle in der β-St zum Carbonyl vorhanden sind, beim Verseifen mit verdünnter säure zugleich zwei Carboxyle ab und geht in Methyl-1-ät 2-keto-3-cyklobutancarbonsäure-1, $C_8H_{12}O_3$, über:



Gemäß der Theorie tritt sie in zwei stereomeren Formen welche spaltbar sein müssen (O=XX; C_2H_5=Y; CH_3=Z; CO_2H=



Die beiden Formen wurden durch Umkristallisieren aus Wasser trennt. Die in Wasser schwerer lösliche Säure mag als die α-Sä die leichter lösliche als die β-Säure bezeichnet werden.

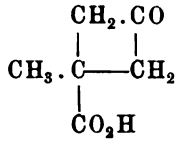
Die α-Säure ist in heißem Wasser leicht, in kaltem ziemli löslich und kristallisiert beim Verdunsten der Lösung im Vakuum großen, farblosen Rhomben, welche bei 72 bis 74° schmelzen. Ketongruppe gibt sich durch die gewöhnlichen Reagenzien kund. Hydrazinacetat entsteht nach wenigen Augenblicken ein schwer löslich kristallinisches Hydrazon. Das Semicarbazon, $C_9H_{15}O_3N_3$, kristal siert aus heißem Wasser und schmilzt unter Zersetzung bei 1 bis 194°.

Die β-Säure, von Michael als allo-Säure bezeichnet, aus d Mutterlaugen der α-Säure als Öl gewonnen, woraus letztere durch A frieren entfernt wird, scheidet sich beim Verdunsten der wässeri Lösung im Vakuum als Öl ab, welches bald kristallisiert und bei bis 39° schmilzt. Das Semicarbazon, $C_9H_{15}N_3O_3$, schmilzt bei 1

...°. Die Säure destilliert bei 180 bis 182° (Druck 15 mm) un... geht aber dabei zum Teil in die α-Säure über.

...s Natriummethylmalonsäureester und Citraconsäureester entsteht ... der Dimethyl-1,2-keto-3-cyklobutan-1,2,4-tricarbon...ester, welcher den Siedepunkt 207 bis 208° bei 20 mm Druck ... Er spaltet beim Kochen mit verdünnter Salzsäure ebenfalls ...kohlendioxyd ab und bildet ein Gemisch von isomeren Dimethyl...to-3-cyklobutan-1-carbonsäuren, $C_7H_{10}O_3$, woraus nur ... 56 bis 59° unscharf schmelzende α-Säure isoliert wurde. Das ...rbazon, $C_8H_{13}O_3N_3$, schmilzt gegen 195 bis 196°.

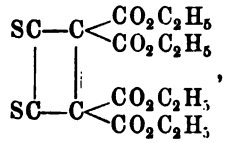
...triummalonsäureester kondensiert sich ebenfalls mit Citracon...ter [1]). Der zunächst gebildete Methyl-1-keto-3-cyklobutan...tricarbonsäureester, $CH_3.C_4H_2O(CO_2R)_3$, siedet bei 213 ...4° (Druck 17 mm) und wird mit Salzäure zu der Methyl...o-3-cyklobutan-1-carbonsäure



...t, welche in Übereinstimmung mit der Theorie nur in einer ...en Form auftritt, da sie molekulare Asymmetrie aufweist und ...unspaltbar ist.

...ie Säure kristalliert aus sehr wenig Wasser in salmiakähnlichen ...llgruppen vom Schmelzp. 62 bis 64°. Das Semicarbazon, ...N_3O_3, zeigt auch hier die Ketogruppe an; es schmilzt bei 192 ...93°.

...u den Ketoderivaten der Cyklobutanreihe mag ferner die Dithio...yklobutantetracarbonsäure-1, 1, 4, 4, $C_8H_4S_2O_8$, gerechnet ...n, deren Tetraäthylester vom Schmelzp. 179 bis 180° beim Zusatz ...rom zu dem Einwirkungsprodukt von Schwefelkohlenstoff auf ...ncyanessigester entsteht. Nach Wenzel [2]), welcher seine Kon...ion in folgender Weise formulierte:



...ieser Ester mit dem Thiocarboxylmalonsäureester von Berg-

...) Vgl. auch Auwers, Köbner und v. Meyenburg, Ber. d. deutsch. Ges. 24, 2894 (1891); Ruhemann und Cunnington, Journ. Chem. 3, 1011 (1898). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 1043 (1901).

green[1]) identisch, welcher aus Natriummalonsäureester und phosgen entsteht.

Die freie Säure wird beim Ansäuern der auf 60° erhitzten L des gut kristallisierenden sauren Natriumsalzes, $C_5H_2S_4$ + $4^1/_2 H_2O$, in schönen Nadeln erhalten, welche bei 310° sich zer und nicht unverändert umkristallisiert werden können.

B. Ungesättigte Verbindungen.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminon cyklobutan erhielten Demjanow und Luschnikow[2]), neben Gemisch von Alkoholen (S. 28), einen Kohlenwasserstoff, welcher bei 43° (Druck 727 mm) siedete. Er erwies sich durch di kularbrechung als ungesättigt, und nahm dementsprechend 1 Mol und Bromwasserstoff auf. Das Verhalten des bei 192 bis siedenden Dibromides, $C_5H_8Br_2$, zeigt, daß der Kohlenwas aus zwei Isomeren besteht, nämlich dem Cyklopenten un Methylencyklobutan:

$$\begin{array}{l} CH_2 . C : CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 . CH_2 \end{array}$$

Es entsteht nämlich aus dem Dibromid durch Erhitzen mit B und Wasser ein Aldehyd, dessen Bildung den letzteren Kohlen stoff anzeigt, und außerdem Cyklopentandiol-1,2.

Unter den ungesättigten Monocarbonsäuren seien folgende e

Brom-2-cyklobuten-1-carbonsäure-1, $C_4H_4Br.CO_2H$ steht durch Einwirkung von Alkalien oder Jodkalium auf die 1 1,2-cyklobutandicarbonsäure-1,2 (Perkin jun[3]):

$$\begin{array}{l} CH_2 . CBr . CO_2H \\ | \quad | \\ CH_2 . CBr . CO_2H \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 . CBr \\ | \quad || \\ CH_2 . C . CO_2H \end{array} + HBr.$$

Die Säure bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 122° und geht Einwirkung von dampfförmigem Brom in das Dibromid, die T 1,2,2-cyklobutancarbonsäure-1, $C_4H_4Br_3 . CO_2H$, über.

Cyklobutandioxalylsäure, $C_8H_8O_6$, wurde von Kaltw durch Behandlung von Paraformaldehyd und Brenztraubensä konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Für sie kommen, bei sichtigung der Molekularformel, folgende zwei Formeln in Betr

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 349 (1888). — [2]) Journ. rus chem. Ges. **35**, 26 (1903); Chem. Centralbl. **1903**, I, 828. — [3] Chem. Soc. **65**, 950 (1894). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2 (1896).

$$HO.CO.CO.CH_2 + \begin{matrix} HO.CH_2.OH \\ HO.CH_2.OH \end{matrix} + CH_3.CO.CO_2H$$

$$= HO.CO.CO.HC\begin{matrix} CH_2 \\ \diagup\quad\diagdown \\ CH_2 \end{matrix}CH.CO.CO_2H$$

$$= HO.C(OH):C\begin{matrix} CH_2 \\ \diagup\quad\diagdown \\ CH_2 \end{matrix}C:C(OH).CO_2H.$$

Von diesen Formeln gibt Kaltwasser der zweiten den Vorzug, die Säure kein Oxim bzw. Hydrazon bildet und andererseits vier Chlor bzw. Brom anlagert. Die Säure kristallisiert aus der wässrigen Lösung in Blättchen oder Täfelchen, welche bei 240° unter Zersetzung schmelzen. Ferrichlorid färbt sie stark rotbraun. Beim Schmelzen mit Alkalien wird sie in Oxalsäure und Äthylen gespalten.

C. Phenylderivate des Cyklobutans.

Die wichtigsten Verbindungen dieses Typus stellen die Truxillsäuren dar, welche Liebermann[1]) bei der Hydrolyse der Nebenalkaloide des Cocaïns erhielt. Er fand, daß letztere beim Kochen mit Salzsäure in Ekgonin, Methylalkohol und zwei Säuren von der Zusammensetzung der Zimtsäure gespalten wurden:

$$C_{19}H_{23}NO_4 + 2H_2O = C_9H_{15}NO_3 + CH_4O + C_9H_8O_2,$$

die weder mit dieser Säure bzw. ihre Stereomeren, noch mit der isomeren Tropasäure identisch waren. Spätere Untersuchungen von Liebermann[2]) lehrten, daß diese Säuren, welche er zunächst Isotropasäuren, aber später Truxillsäuren nannte, Polymere der Zimtsäure und Tropasäure darstellen, und zwar sind sie bimolekular, nach der Formel $C_{18}H_{16}O_4$ zusammengesetzt. Da sie bei der Destillation in Zimtsäure übergehen, aber gegen Kaliumpermanganat beständig sind, so hielt er sie als Diphenylcyklobutandicarbonsäuren:

$$1.\quad \begin{matrix} C_6H_5.CH—CH.CO_2H \\ \quad\quad |\quad\quad | \\ HO.CO.CH—CH.C_6H_5 \end{matrix} \qquad \text{bzw.} \qquad 2.\quad \begin{matrix} C_6H_5.CH—CH.CO_2H \\ \quad\quad |\quad\quad | \\ C_6H_5.CH—CH.CO_2H \end{matrix}$$

was mit ihrem ganzen Verhalten gut übereinstimmt. Aus den erhaltenen beiden Truxillsäuren, die als α- und β-Truxillsäure bezeichnet wurden, erhielt er durch Umlagerung zwei stereomere Säuren, die γ- und δ-Truxillsäure.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2342 (1888). — [2]) Ibid. **22**, 124, 130, 782, 2240 (1889); **23**, 2516 (1890).

Im Gegensatz zu den übrigen Isomeren, welche bei der Oxydation nur Kohlensäure und Benzoësäure liefern, gibt die β-Truxillsäure ein leicht faßbares Zwischenprodukt, welches einen Einblick in ihre Konstitution gestattet[1]). Dabei entsteht nämlich Benzil, neben Benzoësäure. Daraus geht hervor, daß die β-Truxillsäure die beiden Phenylgruppen und, da sie ein Polymerisationsprodukt der Zimtsäure darstellt, folglich auch die beiden Carboxyle an benachbarten Kohlenstoffatomen enthält. Sie ist daher nach der obigen Formel 2., einer Diphenyl-3-4-cyklobutandicarbonsäure-1, 2, zusammengesetzt. Der α-Truxillsäure kommt ziemlich wahrscheinlich die Formel 1. zu und sie wäre demnach eine Diphenyl-2, 4-cyklobutandicarbonsäure-1, 3. Von den übrigen Truxillsäuren ist die γ-Säure mit der α-Säure, die δ-Säure mit der β-Säure sicher stereomer.

α-Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, wird von der begleitenden β-Säure vermittelst des Baryumsalzes getrennt, welches in Wasser löslich, während das Salz der β-Säure unlöslich ist. Die α-Säure ist im Verhältnis zur letzteren in etwa doppelter Menge in der Rohsäure vorhanden. Sie entsteht auch durch Belichtung von trockener Zimtsäure an der Sonne[2]), nicht aber von gelöster Zimtsäure, und ist in der Weise der Synthese leicht zugänglich (Riiber). Ferner entsteht sie durch Oxydation der durch Belichtung von Cinnamylidenmalonsäure entstehenden Diphenylcyklobutanbismethylenmalonsäure[3]) (siehe unten). α-Truxillsäure kristallisiert aus 50proz. Alkohol in kleinen farblosen Nadeln, die bei 274° schmelzen. Von alkoholischer Salzsäure wird sie schon beim kurzen Stehen esterifiziert. Der Diäthylester, $C_{18}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$, und der Dimethylester, $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$, schmelzen bei 146 bzw. 174°.

Das Anhydrid, $C_{18}H_{14}O_3$, ist ein kreideartiges Pulver, welches entsteht, wenn man das Natronsalz der Säure mit einer benzolischen Lösung des bei 125° schmelzenden α-Truxillsäurechlorids, $C_{18}H_{14}O_2Cl_2$, kocht. Sie regeneriert mit Alkalien die ursprüngliche Säure. Kocht man dagegen die α-Truxillsäure mit Essigsäureanhydrid, so entsteht das bei 191° schmelzende Anhydrid der γ-Truxillsäure.

Bei der Einwirkung von Brom auf α-Truxillsäureester werden zwei Bromatome in p-Stellung in den zwei Phenylgruppen substituiert (Krauß[4]). Beim Chlorieren des Esters gehen bis zu fünf bzw. sechs Chloratome in das Molekül hinein. Von denselben erwiesen sich vier gleichmäßig auf die beiden Benzolkerne verteilt, während sich das fünfte und sechste im Cyklobutanring vorfindet.

β-Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, deren Baryumsalz unlöslich ist (vgl. oben), kristallisiert aus Alkohol, hat den Schmelzp. 206° und ist in

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 2254 (1889). — [2]) Bertram und Kürsten, ibid. 28, Ref., 387 (1895); Riiber, ibid. 35, 2411, 2908 (1902); Ciamician und Silber, ibid. 35, 4128 (1902). — [3]) Ibid. 35, 2412 (1902). — [4]) Ibid. 35, 2131 (1902); 37, 216 (1904).

kochendem Wasser viel löslicher als die α-Säure[1]). Durch Schmelzen mit Kali geht sie in δ-Truxillsäure über.

Das Anhydrid, $C_{18}H_{14}O_3$, entsteht beim Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid. Es bildet rhombische, bei 116° schmelzende Kriställchen.

Der Methylester, $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$, wird nach längerem Stehen kristallinisch und schmilzt bei 91°. Der Äthylester ist ein zähflüssiges Öl.

γ-Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, ist, wie erwähnt, aus ihrem bei 191° schmelzenden Anhydride, $C_{18}H_{14}O_3$, erhältlich, welches durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-Truxillsäure entsteht. Beim Erwärmen des Anhydrids mit Kali entsteht die freie Säure, welche aus stark verdünntem Alkohol Nadeln vom Schmelzp. 228° bildet. Sie liefert ein lösliches Baryumsalz und spaltet sich beim Destillieren in Zimtsäure. Der Dimethylester, $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$, kristallisiert in glänzenden Nadeln, welche bei 126° schmelzen. Beim Bromieren entsteht der dem Dibrom-α-truxillsäuremethylester entsprechende Dibrom-γ-truxillsäureester, beim Chlorieren der dem Hexachlor-α-truxillsäureester (siehe oben) entsprechende Hexachlor-γ-truxillsäureester (Krauß).

Falls den α- und γ-Truxillsäuren die oben angegebene Struktur:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH—CH.CO_2H \\ \quad\quad\quad | \quad\quad | \\ HO.CO.CH—CH.C_6H_5 \end{array}$$

zukommt, so müssen die beiden Säuren, da jede von ihnen ihr eigenes Anhydrid gibt, die Carboxyle in der cis-Stellung haben. Ihre Stereoisomerie würde dann auf der ungleichen Lagerung der Phenylgruppen in bezug auf die Ringebene beruhen. Es kämen für dieselben folgende Raumformeln in Betracht ($C_6H_5 = X$; $CO_2H = Y$):

$$1.\ \frac{XY_2X}{\quad\quad}; \quad 2.\ \frac{XY_2}{X}; \quad \frac{Y_2X}{X}.$$

Die eine müßte in aktive Komponenten spaltbar sein, wodurch ihre Konfiguration bestimmt werden könnte.

δ-Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, entsteht (siehe oben) durch Schmelzen der β-Truxillsäure mit Kali[2]). Sie scheidet sich aus heißem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich ist, in glänzenden, langen, bei 174° schmelzenden Nadeln ab. Von den übrigen Truxillsäuren unterscheidet sie sich durch den niedrigen Schmelzpunkt, sowie dadurch, daß sie in Barytwasser leicht löslich ist, aber doch ein sehr schwer lösliches Baryumsalz bildet, welches sich nach einiger Zeit ausscheidet. Der

[1]) Liebermann und Drory, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 2347 (1888). — [2]) Liebermann, ibid. 22, 2250 (1889).

Dimethylester, $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$, kristallisiert aus verdünntem Methylalkohol in glasglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 77°.

Diphenyl-2,4-cyklobutanbismethylenmalonsäure stellte zuerst Liebermann[1]) durch Belichtung der gelben synthetisch hergestellten Cinnamylidenmalonsäure dar; er bezeichnete die dadurch weiß gewordene Säure als allo-Cinnamylidenmalonsäure. Nachdem Riiber[2]) nachgewiesen hatte, daß ihr ein doppeltes Molekulargewicht zukommt, sowie, daß sie bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung die α-Truxillsäure liefert, wurde die Bildung der belichteten Cinnamylidenmalonsäure durch folgendes Schema erklärt:

2 Mol. der gelben Säure

$$C_6H_5.CH:CH.CH:C<\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}HO.CO\\HO.CO\end{matrix}>C:CH.CH:CH.C_6H_5$$

belichtete, weiße Säure

$$= \begin{matrix}HO.CO\\HO.CO\end{matrix}>C:CH.\underset{|}{CH}.\underset{|}{CH}.C_6H_5 \qquad C_6H_5.CH.\underset{|}{CH}.\underset{|}{CH}:C<\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$$

α-Truxillsäure

$$\rightarrow \quad C_6H_5.CH.\underset{|}{CH}.\underset{|}{CH}.CO_2H$$
$$HO.CO.CH.CH.C_6H_5$$

Die Diphenylcyklobutanbismethylenmalonsäure entsteht quantitativ, wenn gleiche Gewichtsmengen Zimtaldehyd, Malonsäure und Chinolin zusammengerieben und bei gewöhnlicher Temperatur 14 Tage sich selbst überlassen werden[3]). Sie ist in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln löslicher als die monomolekulare Säure. Sie kristallisiert aus höchst verdünntem Alkohol oder Aceton in derben Prismen und schmilzt unter starker Kohlensäureentwickelung bei etwa 17[illegible]. Durch Erhitzen im absoluten Vakuum spaltet sie 2 Mole Kohlendioxyd ab (Riiber). Es entsteht die

Diphenyl-2,4-cyklobutan-diacrylsäure-1,3, $C_{22}H_{20}O_4$, [illegible] der Konstitution:

$$C_6H_5.CH.\underset{|}{CH}.\underset{|}{CH}:CH.CO_2H$$
$$HOCO.CH:CH.CH.C_6H_5$$

Sie kristallisiert beim Ausspritzen der absolut alkoholischen Lösung mit heißem Wasser in mikroskopischen Nadeln, welche bei [illegible] schmelzen.

Eine phenylierte ungesättigte Säure des Cyklobutans stellt Diphenyl-3,4-tetrendicarbonsäure-1,2, $C_{18}H_{12}O_4$, dar.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1440 (1895). — [2]) Ibid. 35, [illegible] (1902). — [3]) Ibid. 37, 2274 (1904).

wurde zuerst von Gabriel und Michael[1]) durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Tribenzoylenbenzol erhalten und als eine Phenenyltribenzoësäure, $C_6H_3(C_6H_4 . CO_2H)_3$, aufgefaßt. Lanser[2]) stellte später dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenylpropiolsäure und Zersetzung des primär gebildeten Anhydroproduktes mit Alkalien dar. Von ihm wurde die Säure als Triphenyltrimesinsäure, $(C_6H_5)_3C_6H_3(CO_2H)_3$, angesprochen. Nachdem Manthey[3]) darauf aufmerksam gemacht hatte, daß die Säure wegen ihrer nahen Beziehungen zum Truxon, ihrer leichten Anhydridbildung, sowie wegen der Fluoresceïnreaktion des Anhydrids die Carboxyle in o-Stellung haben müßte, und ferner das Molekulargewicht zu $C_{18}H_{12}O_4$ bestimmte, bestätigten dies Lanser und Halvorsen[4]), und legten der Säure folgende Konstitution bei:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C{=}C . CO_2H \\ \qquad\quad | \quad | \\ C_6H_5 . C{=}C . CO_2H \end{array} .$$

Die Diphenyltetrendicarbonsäure ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, Aceton, schwer löslich in Benzol und schmilzt bei 259°.

Das Anhydrid, $C_{18}H_{10}O_3$, kristallisiert aus Nitrobenzol-Alkohol in Nädelchen vom Schmelzp. 256°.

Der Dimethylester, $C_{18}H_{10}O_4(CH_3)_2$, schmilzt bei 121°, der Monomethylester, $C_{19}H_{14}O_4$, bei 207°. Die entsprechenden Äthylester zeigen die Schmelzpunkte 129 bis 130° bzw. 207°.

Einen ungesättigten Kohlenwasserstoff dieser Reihe bildet das Phenylcyklobutadiën, $C_6H_5 . C_4H_5$, dessen rationelle Bezeichnung indes Phenylcyklobuten wäre; der Körper wurde von Doebner[5]) durch Destillation von Cinnamenylacrylsäure bzw. Allocinnamenylacrylsäure mit Baryt erhalten:

$$C_6H_5 . CH{:}CH . CH{:}CH . CO_2H = CO_2 + C_6H_5 . C_4H_5.$$

Phenylcyklobuten kristallisiert aus Äther in farblosen, bei 25° schmelzenden Blättchen, welche bei 120 bis 122° (Druck 10 mm) sieden. Eine Lösung von Brom in Chloroform wird von dem Kohlenwasserstoff nicht entfärbt.

Phenyl-1-cyklobutantricarbonsäure-2,3,4, $C_6H_5 . C_4H_4(CO_2H)_3$, erhielt Riiber[6]), neben Benzoësäure, bei der Oxydation des Bisdiphenylbutadiëns, $C_{20}H_{20}$, eines aus Phenylbutadiën durch Erhitzen entstehenden[7]) öligen Kohlenwasserstoffes:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1008 (1878). — [2]) Ibid. 32, 2478 (1899). — [3]) Ibid. 33, 3081 (1900). — [4]) Ibid. 35, 1407 (1902). — [5]) Ibid. 35, 2137 (1902); Doebner und Staudinger, ibid. 36, 4323 (1903). — [6]) Ibid. 37, 2272 (1904). — [7]) Liebermann und Riiber, ibid. 35, 2697 (1902).

$$C_{20}H_{20} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.CH—CH.CO_2H \\ | \quad | \\ HO_2C.CH—CH.CO_2H \end{matrix}.$$

Die Säure kristallisiert aus Äther in Nadeln, die bei 184° u Aufschäumen schmelzen.

3. Gruppe des Cyklopentans oder Pentamethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe.

Cyklopentan oder Pentamethylen, C_5H_{10}, wurde von W cenus und Hentschel[1]) durch Umwandlung des Cyklopentanon Cyklopentanol und Jodcyklopentan, sowie Reduktion des letzteren halten (vgl. S. 391). Es ist eine leichte Flüssigkeit, welche bei 5 bis 50,75° siedet und das spez. Gew. $D^{20,5}_{4} = 0{,}7506$ zeigt. Das C pentan ist gegen eine Mischung von konzentrierter Schwefelsäure Salpetersäure indifferent. Brom wird nicht addiert; eine Einwir findet erst bei höherer Temperatur statt, und dabei werden nur stitutionsprodukte erzeugt.

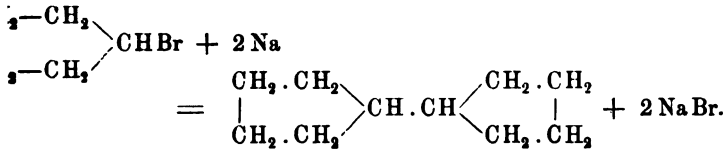
Nach Feststellung der physikalischen Konstanten der synthe dargestellten Verbindung wurde das Cyklopentan in dem kaukasis Erdöl von Markownikow[2]), später von Young[3]) in dem ame nischen Petroleumäther aufgefunden. Alle naphtenreichen kaukasis Petroleumsorten enthalten das Cyklopentan nicht[4]). Der von Mark nikow isolierte Kohlenwasserstoff, welcher den Siedepunkt 50 bis und das spez. Gew. $D^{20,5}_{20,5} = 0{,}751$ zeigte, wurde mit dem synthetis in der Weise identifiziert, daß das durch Nitrieren erhaltene sekun Nitroprodukt, $C_5H_9.NO_2$, durch Reduktion in das Amin, $C_5H_9.$ übergeführt wurde. Das Benzoylderivat dieses Amins, $C_5H_9.NH.C$ zeigte denselben Schmelzpunkt wie die Benzoylverbindung aus synthetisch erhaltenen Aminocyklopentan. Fernerhin ergab der Kol wasserstoff aus dem Petroläther bei der Oxydation Glutarsäure:

$$H_2C\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} + 5\,O = H_2C\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ \\ CH_2.CO_2H \end{matrix} + H_2O.$$

Ein komplizierteres Derivat des Cyklopentans bildet das Meiser[5]) durch Einwirkung von Natrium auf das Bromcyklope dargestellte Dipentamethenyl, $C_{10}H_{18}$, welches nach folge Gleichung gebildet wird:

---

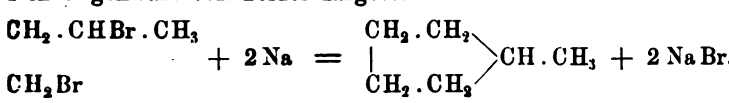
[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 327 (1893). — [2]) Ber. d. de chem. Ges. **30**, 974 (1897). — [3]) Journ. Chem. Soc. **73**, 906 (189 [4]) Aschan, Ann. Chem. Pharm. **324**, 2 (1902). — [5]) Ber. d. deutsch. Ges. **32**, 2054 (1899).



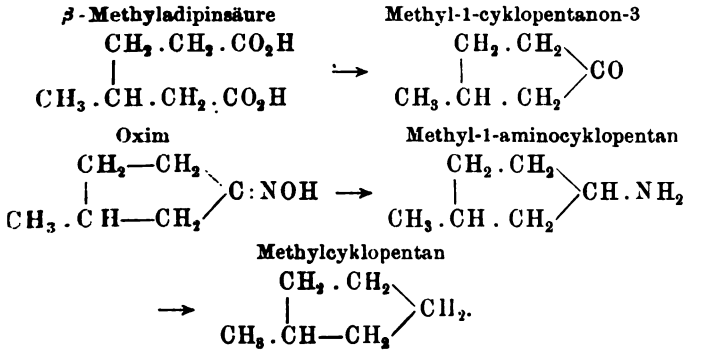
ällt ein dünnes, farbloses, angenehm riechendes Öl vom Siedep. is 191° dar.

Methylcyklopentan, $C_5H_9.CH_3$, ist wegen seines reichlichen mmens im kaukasischen Petroläther das am leichtesten zugängliche der Cyklopentanreihe. Zuerst wurde die Verbindung, allerdings reinem Zustande, durch Hydrierung von Benzol mit rauchender sserstoffsäure und rotem Phosphor, von Wreden[1]) dargestellt ls „Hexahydrobenzol" bezeichnet. Die Reaktion findet unter erung des Kernes statt (vgl. hierüber S. 106 und 237).

ynthetisch wurde das Methylcyklopentan zuerst von Perkin) durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung des 1,5-Dibroms in Gegenwart von Toluol dargestellt:

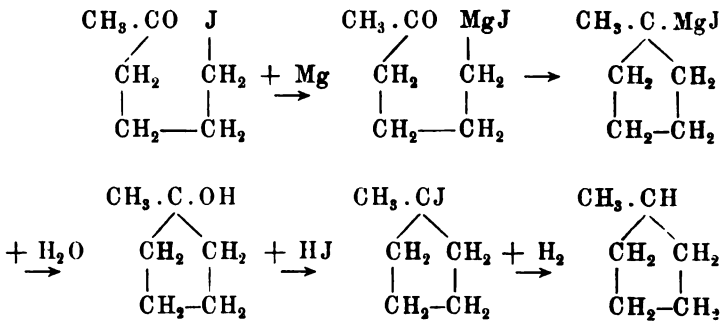


Ferner führte Markownikow[3]) die Synthese des Methylcyklos aus dem aus der β-Methyladipinsäure dargestellten Methylentanon nach der Methode 2c (S. 391) aus. Das Keton wurde n den Alkohol übergeführt und dieser direkt mit Jodwasserstoff reduziert oder zuerst in das Jodid und dieses mittels des Zinkpaares in den Kohlenwasserstoff übergeführt, teils in das Amin ndelt, in welchem die Aminogruppe durch Erhitzen mit Jodstoffsäure auf 250 bis 260° gegen Wasserstoff ersetzt wurde; ztere Art der Umwandlung findet durch folgende Übergänge statt:



Ann. Chem. Pharm. **187**, 163 (1877). — [2]) Journ. Chem. Soc. **53**, 213 — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 214 (1899); Chem. Centralbl. , 1211.

In der letzten Zeit hat ferner Zelinsky[1]) eine elegante, totale Synthese des Methylcyklopentans durch Einwirkung von Magnesium auf Jod-1-keto-5-hexan (Acetobutyljodid) in folgender Weise bewirkt:



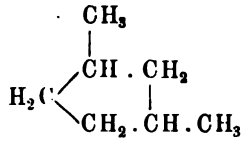
Wie schon erwähnt, kommt der Kohlenwasserstoff in großer Menge in der bei etwa 70° siedenden Fraktion des kaukasischen Petroläthers vor. Markownikow[2]) hielt ihn zuerst für Hexamethylen (Cyklohexan). Später wurde nachgewiesen[3]), daß es Methylcyklopentan ist (vgl. S. 107). In betreff seiner Bildung aus Hexamethylen und dessen Derivaten wird auf S. 239 hingewiesen.

Der reine Kohlenwasserstoff siedet bei 72 bis 72,2° (korr.); $D_4^{21} = 0{,}7474$ (Zelinsky[4]). Der Körper besitzt einen benzinähnlichen Geruch. Reine konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) wirkt auf denselben, im Gegensatz zu den Isomeren, schon bei gewöhnlicher Temperatur ein; es tritt starke Erwärmung bis zum Sieden ein, und der Kohlenstoff wird gelöst (Kishner[5]); Zelinsky[6]). Je nach der Konzentration der einwirkenden Salpetersäure sind die Oxydationsprodukte verschieden. Verdünnte Säuren erzeugen hauptsächlich Glutarsäure und Ameisensäure (Markownikow), konzentriertere (1,42) Bernsteinsäure und Essigsäure, neben wenig Glutarsäure (Aschan[7]). Chlorsulfonsäure greift den Kohlenwasserstoff lebhaft an, wobei die Säure teilweise bis zum Schwefel reduziert wird; einfachere Produkte der Reaktion ließen sich nicht erfassen.

Dimethyl-1,3-cyklopentan, $C_5H_8(CH_3)_2$, stellten Zelinsky und Rudzky aus $\alpha\alpha$-Dimethyladipinsäure nach der Methode 2c dar. Der Kohlenwasserstoff, welchem die Konstitution:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2684 (1902). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 20, 118 (1888). — [3]) Markownikow und Konowalow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1234 (1895); 30, 1222 (1897); Aschan, ibid. 31, 1803 (1898). — [4]) Ibid. 35, 2686 (1902). — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 26, 375 (1894). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 389 (1897); 29, 405 (1896). — [7]) Ibid. 31, 1803 (1898), sowie Privatmitteilung.



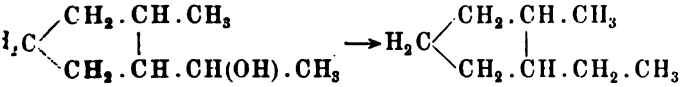
nmt, ist eine wasserhelle Flüssigkeit mit reinem Petroleumgeruch, e bei 91 bis 91,5° (korr.) siedet und das spez. Gew. $D_4^{24} = 0{,}7410$

Der Körper wird von Bromdämpfen augenblicklich gefärbt. chwach gelblich gefärbter, rauchender Salpetersäure wird er beim teln unter Wärmeentwickelung aufgelöst[1]).

Durch Erhitzen von Methyl-1-cyklohexanol-3 bzw. von Methyl-hexan mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf etwa 250° entunter Isomerisierung des Kernes das Dimethyl-1,3-pentamethylen[2]). lbe Kohlenwasserstoff ist wahrscheinlich auch in dem Hydrierungsukte des Toluols vorhanden, welches mit Jodwasserstoffsäure bei is 280° entsteht, sowie in dem ähnlich erhaltenen Umlagerungsukte des sog. Heptanaphtens, welches der Hauptsache nach aus ylhexamethylen besteht[3]). Wahrscheinlich enthalten wenigstens s Ligroine kaukasischen Ursprungs das Dimethyl-1,3-cyklopentan[4]). er scheint das Hydrierungsprodukt, C_7H_{14}, des vom Perseït durch irkung von Jodwasserstoffsäure erhaltenen Heptins, C_7H_{12}, damit isch zu sein (Maquenne[5]).

Von erheblichem, theoretischem Interesse ist die seitens Zelinskys[6]) ngeführte Synthese eines aktiven Dimethyl-1,3-cyklopentans. ntsteht nach der Methode **2 d** (S. 391) aus dem aktiven Dimethyl-1,3-lopentanol-3. Unter einem Druck von 755 mm siedet es bei 90,5 91° und zeigt das spez. Gew. $D_4^{18} = 0{,}7497$, $[\alpha]_D$ wurde zu 1,78 nden. Von konzentrierter Salpetersäure wird der Kohlenwasserstoff rheftig angegriffen.

Methyl-1-äthyl-2-cyklopentan, $C_5H_8{<}\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$, bildet sich, **Marshall und Perkin jun.** fanden[7]), aus dem Methyl-1-äthyl-klopentanol nach der Methode **2 d** (S. 391):



tellt ein bei 124° siedendes, nach Petroläther riechendes Öl dar. Aktives **Methyl-1-äthyl-3-cyklopentan** erhielt Zelinsky[6]) em Methyl-1-äthyl-3-cyklopentanol-3. Es siedet bei 120,5 bis

---

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 405 (1896); **35**, 2676 (1902). — insky, ibid. **30**, 1532 (1897). — [3]) **Markownikow**, ibid. **30**, 1217 — [4]) Vgl. **Markownikow**, ibid. **30**, 976 (1897). — [5]) Compt. rend. 966 (1892). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2679 (1902). — rn. Chem. Soc. **57**, 241 (1890).

121° (bei 756 mm) und reagiert wie das niedere Homologe mit k zentrierter Salpetersäure sehr leicht.

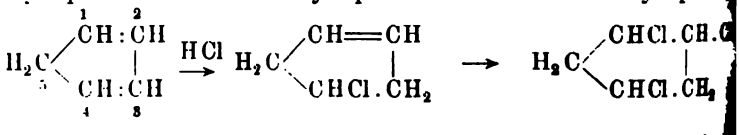
2. Halogenderivate der Cyklopentane.

Derivate des Cyklopentans. Durch Einwirkung von förmigem Brom- und Jodwasserstoff auf Cyklopentanol stellten J. Wi cenus und Hentschel[1]) das Bromcyklopentan, C_5H_9Br, und J cyklopentan, C_5H_9J, dar. Beide sind farblose Flüssigkeiten. Bromid siedet bei 136 bis 138° und zeigt das spez. Gew. D_4 = 1,3 Der Siedepunkt des Jodids liegt unter 754 mm Druck bei 166 bis 1 spez. Gew. D_4^{22} = 1,6945.

Durch Addition von Brom an Cyklopenten entsteht das Dibro 1,2-cyklopentan, $C_5H_8Br_2$, als schwach gelbliches, bei 105° (Dru 45 mm) siedendes Öl (Wislicenus und Gärtner[2]).

Höhere Halogenderivate des Cyklopentans sind von Krämer Spilker[3]) dargestellt worden. Das aus Cyklopentadiën durch An rung von Chlorwasserstoff erhaltene Chlor-3-cyklopenten-1 li durch Einwirkung von Chlor in der Kälte Trichlor-1,2,4-cyk pentan, $C_5H_7Cl_3$, nach der Gleichung:

Cyklopentadiën — Chlorcyklopenten — Trichlorcyklopentan



Der Körper könnte aber auch Trichlor-1,2,3-cyklopentan sein, da Chlor bei der Addition von Chlorwasserstoff an Pentadiën auch die lung 3 einnehmen könnte. Das Trichlorcyklopentan stellt eine unter wöhnlichem Druck bei 195 bis 197° siedende, stark lichtbrechende Flü keit vom spez. Gew. D_4^{20} = 1,3695 dar und wird von rauche Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte nicht gegriffen.

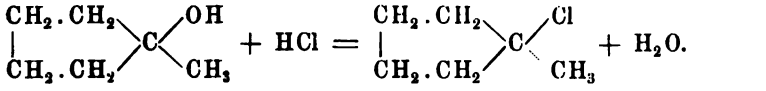
Dasselbe Verhalten zeigt das Tetrachlor-1,2,3,4-cyklopenta $C_5H_6Cl_4$, welches als Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf Chloroform aufgelöstes Cyklopentadiën bei — 15° entsteht. Der Sie punkt liegt unter 15 mm Druck bei 94°, unter 25 mm bei 103°; d spezifische Gewicht beträgt bei 15° 1,423.

Das entsprechende Tetrabromcyklopentan, $C_5H_6Br_4$, entst durch Addition von Brom auf das kristallinische Dibromid des Cyk pentadiëns als ölige, nur im Vakuum destillierbare Flüssigkeit v spez. Gew. D_4^{15} = 2,5224.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 322 (1893). — [2]) Ibid. **275**, 331 (1893). [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 555 (1896).

Derivate des Methylcyklopentans. Chlor wirkt auf den aus der Naphta isolierten Kohlenwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich lebhaft ein. Durch Einleitung des Halogens bei 45° in Wasser, worauf der Kohlenwasserstoff schwimmt, erzielt man bessere Resultate. Es bildet sich tertiäres Methyl-1-chlor-1-cyklopentan, $C_5H_{10}Cl.CH_3$, welches bei wiederholter Destillation unter Chlorwasserstoffabspaltung zerfällt. Außerdem scheint das isomere Methyl-1-chlor-2-cyklopentan, dessen Siedepunkt bei etwa 126° liegt, vorhanden zu sein (Markownikow[1]). Ersteres wird rein erhalten durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf das Methyl-1-cyklopentanol bei 85°:



Es ist eine Flüssigkeit von scharfem Geruch, welche bei 97 bis 98° (Druck 350 mm) unzersetzt, aber bei gewöhnlichem Druck, wie erwähnt, bei 122 bis 123° unter Chlorwasserstoffabspaltung siedet.

Das Methyl-1-jod-3-cyklopentan, $C_5H_8J.CH_3$, entsteht durch Einwirkung von konzentrierter Jodwasserstoffsäure bzw. Jod und rotem Phosphor auf den entsprechenden Alkohol bei 100°. Es ist eine farblose, zersetzliche Flüssigkeit vom Siedep. 177 bis 179°.

Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) auf Dimethyl-1,3-cyklopentanol-3 bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das Dimethyl-1,3-jod-3-cyklopentan, $C_5H_7J(CH_3)_2$. War der Alkohol aktiv, so entstand das aktive Jodid; es zeigt im 0,25 dcm-Rohr eine Drehung von $\alpha_D = -2^0\,39'$ (Zelinsky[2]).

Das Methyl-1-äthyl-3-brom-3-cyklopentan, $C_5H_7Br{<}^{CH_3}_{C_2H_5}$, wurde ähnlich aus dem entsprechenden aktiven Alkohol erhalten. Es siedet unter 20 mm Druck bei 90 bis 92° und besitzt das spez. Gew. $D_4^{16} = 1{,}1828$, sowie die Drehung $\alpha_D = 1^0\,2'$ im 0,25 dcm-Rohr[3]).

3. Nitroderivate der Cyklopentane.

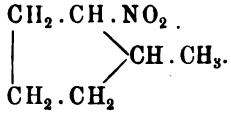
Nitroverbindungen sind vom Cyklopentan[4]) und vom Methylcyklopentan sowie Dimethylcyklopentan bekannt, aber nur die des Methylcyklopentans sind näher untersucht[5]). Durch neunstündige Einwirkung

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 214 (1899). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2678 (1902); vgl. Zelinsky und Rudzky, ibid. **29**, 404 (1896). — [3]) Ibid. **35**, 2680 (1902). — [4]) Markownikow, ibid. **30**, 975 (1897). — [5]) Markownikow und Konowalow, ibid. **28**, 1236 (1895); **30**, 1224 (1897); Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 214 (1899).

von Salpetersäure (spez. Gew. 1,075) auf die Naphtafraktion 70 bis 72° bei 115°, und, nach Herauslassung der nitrosen Gase, abermalige Einwirkung unter Druck während neun Stunden, wird ein Gemenge von zwei Nitroderivaten dieses Kohlenwasserstoffes erhalten, welche durch Behandlung mit Natriumalkoholat voneinander getrennt werden.

Das sekundäre Methylnitrocyklopentan, $C_5H_{10}(NO_2).CH_3$, ist eine an Anisöl und gleichzeitig an Nitrobenzol erinnernd riechende Flüssigkeit, welche unter 40 mm Druck bei 97 bis 99°, unter gewöhnlichem Druck bei 184 bis 185° siedet und wahrscheinlich die folgende Konstitution hat:



Die tertiäre Nitroverbindung, das Methyl-1-nitro-1-cyklopentan, bildet das Hauptprodukt der Einwirkung. Es stellt ein campherartig riechendes Öl dar, welches unter gewöhnlichem Druck bei 177 bis 184° unter Zersetzung, bei 40 mm bei 92° siedet. Das spez. Gewicht ist $D_0^{20} = 1{,}0400$.

Das bei 91 bis 93° siedende Dimethyl-1,3(?)-cyklopentan [1]) liefert analog ein bei 98 bis 99° (Druck 40 mm) siedendes, tertiäres Nitroprodukt, $C_5H_7(NO_2)(CH_3)_2$.

4. Aminoderivate der Cyklopentane.

Aminocyklopentan, $C_5H_9.NH_2$, stellten J. Wislicenus und Hentschel [2]) durch Reduktion von Cyklopentanonoxim mit Natrium und absolutem Alkohol als etwas dickliche, fischartig riechende, stark alkalische Flüssigkeit vom Siedepunkt 106 bis 108° dar. Es ist mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Das Hydrochlorid, $C_5H_{11}N.HCl$, kristallisiert aus absolutem Alkohol in Nadeln. Das Sulfat, $(C_5H_{11}N)_2.H_2SO_4$, ist in Alkohol unlöslich und fällt aus der wässerigen Lösung durch Ausspritzen mit Alkohol in seideglänzenden Blättchen aus.

Von den Aminoderivaten des Methylcyklopentans, $C_5H_8(NH_2).CH_3$, sind drei dargestellt worden.

Methyl-1-amino-1-cyklopentan entsteht in einer Ausbeute von 86 Proz. bei der Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure. Es ist eine an der Luft rauchende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch, welche bei 114 bis 115° siedet und das spez. Gew. $D_0^{20} = 0{,}8197$ besitzt. Das Hydro-

[1]) Markownikow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 975 (1897). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 275, 326 (1893).

chlorid, $C_6H_{13}N.HCl$, kristallisiert in langen Nadeln, deren Schmelzpunkt oberhalb 240° liegt. Es liefert ein Chloroplatinat,

$$(C_6H_{13}N)_2H_2PtCl_6 + XH_2O,$$

in Form leicht verwitternder, orangefarbener Nadeln, die sich bei 205° zersetzen. Das Chloroaurat, $C_6H_{13}N.HAuCl_3$, kristallisiert in hellorange gefärbten Nadeln vom Schmp. 173 bis 174° (unter Zersetzung [1]).

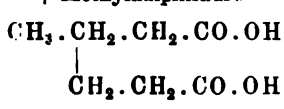
Methyl-1-amino-2-cyklopentan, ebenso wie das obige Isomere aus dem Nitroprodukt erhalten, stellt ein bei 121 bis 122° (Druck 738 mm) siedendes Öl von ammoniakalischem, an Coniin erinnerndem Geruch dar, welches an der Luft raucht. Es ist in Wasser sehr schwer löslich, nimmt hingegen selbst Wasser leicht auf. Das spezifische Gewicht beträgt $D_0^{20} = 0{,}8006$.

Das salzsaure Salz, $C_6H_{13}N.HCl$, kristallisiert nur schwierig und bildet eine vaselinartige Masse feiner Nadeln.

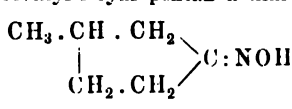
Das Chloroplatinat, $(C_6H_{13}N)_2H_2PtCl_6$, wird aus der heiß gesättigten wässerigen Lösung in dunkelgelben Kristallen erhalten, welche kristallwasserfrei sind. Es ist in Wasser leicht, in heißem, absolutem Alkohol ziemlich, in kaltem schwer löslich und zersetzt sich bei 240°.

Methyl-1-amino-3-cyklopentan entsteht aus dem Oxim des Methyl-1-cyklopentanons-3 bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol [1]). Es gleicht seinen Isomeren sehr, ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar und siedet bei 124°, unter 12 mm Druck bei ca. 42°; die Dichte D_0^{20} beträgt 0,8422. Seine Konstitution geht aus folgendem Bildungsschema hervor:

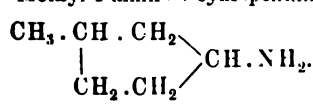
β-Methyladipinsäure



→ Methyl-1-cyklopentanonoxim



→ Methyl-1-amino-3-cyklopentan



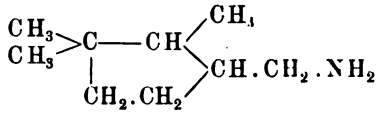
Das Hydrochlorid ist in Wasser leicht löslich. Es verbindet sich mit Platinchlorid zu dem Chloroplatinat, $(C_6H_{13}N)_2H_2PtCl_4$, welches wasserfrei in orange gefärbten Nadeln kristallisiert.

---

[1]) Markownikow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 214 (1899); Chem. Centralbl. 1899, I, 1212; Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 3518 (1892).

Das Benzoylderivat, $C_6H_{11}.NH.CO.C_6H_5$, bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzp. 115 bis 117°.

Trimethyl-1, 1, 2-aminomethyl-3-cyklopentan stellt das Isolauronamin, $C_8H_{15}.CH_2.NH_2$, dar, welches Blanc[1]) durch Behandlung von Isolauronolsäurenitril mit Natrium und Alkohol erhielt. Es hat die Konstitution:



und ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 185° siedet und bei 15° das spez. Gew. 0,8619 zeigt. Von den zahlreichen Derivaten dieses Körpers, welche Blanc dargestellt hat, seien folgende erwähnt:

Das Hydrochlorid, $C_9H_{19}N.HCl$, bildet in Alkohol und Wasser leicht lösliche Blättchen, welche bei 265° unter Zersetzung schmelzen.

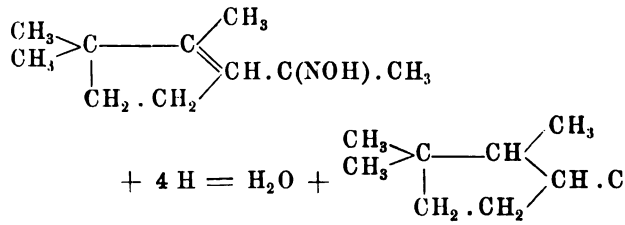
Das Chloroaurat, $C_9H_{19}N.HAuCl_4$, kristallisiert in hellgelben Blättchen vom Schmp. 203 bis 205°. Es geht beim Kochen mit Wasser in die Verbindung $C_9H_{19}N.AuCl_3$ über, welche ein hellgelbes, in Wasser unlösliches Pulver bildet.

Die Benzoylverbindung, $C_9H_{18}N.CO.C_6H_5$, stellt große, bei 51° schmelzende Prismen dar.

Der Harnstoff, $C_9H_{18}N.CO.NH_2$; feine Nadeln, Schmp. 102°.

Äthyl- und Diäthylisolauronamin, $C_8H_{15}.CH_2.NH.C_2H_5$ bzw. $C_8H_{15}.CH_2.NH(C_2H_5)_2$, sieden bei 205° bzw. 235°.

Ein Homologes dieser Base, das Homoisolauronamin, $C_8H_{15}.CH(NH_2).CH_3$, entsteht bei der Reduktion des Acetylisolaurolenoxims mit Natrium und Alkohol:

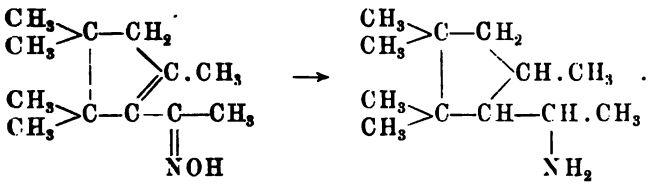


Es siedet bei 190° und bildet ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Hydrochlorid, $C_{10}H_{21}N.HCl$, welches bei 230° schmilzt (Blanc[2]).

Ein kompliziert gebautes Amin dieser Reihe stellt das Pentamethyl-1, 1, 2, 2, 4-aminoäthyl-5-cyklopentan, $C_{12}H_{25}N$, dar, welches Harries[3]) durch Reduktion des α-Pentamethylcyklopentenäthanonoxims mit Natrium und Alkohol erhielt:

---

[1]) Compt. rend. 130, 38 (1900). — [2]) Ibid. 130, 38 (1900). — [3]) Ann. Chem. Pharm. 296, 319 (1897).

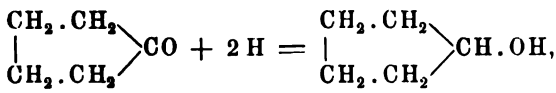


Das Hydrochlorid der Base, $C_{12}H_{23}N.HCl$, schmilzt bei 214 s 215°, das Hydrobromid, $C_{12}H_{23}N.HBr$, bei 187 bis 188°.

5. Alkohole.

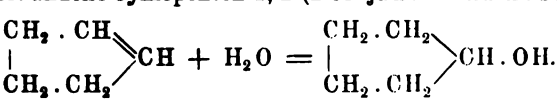
a) Einwertige.

Cyklopentanol, $C_5H_9.OH$, wurde zuerst von J. Wislicenus nd Hentschel[1]) durch Reduktion des Cyklopentanons erhalten. Zu em Zwecke wurde das Keton in wässerig ätherischer Lösung mit ietallischem Natrium behandelt:



nd zwar wurde dabei die Ätherlösung mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. In geeigneter Weise isoliert, siedet das Cyklopentanol bei 139° und zeigt das spez. Gew. $D_4^{21.5} = 0{,}9395$. Es besitzt amylalkoholischen Geruch, ist in Wasser nur wenig löslich und liefert mit Salpetersäure Glutarsäure, neben wenig Bernsteinsäure. Brom- und Jodwasserstoff führt den Alkohol in das entsprechende Bromid bzw. Jodid (S. 474) über.

Das Cyklopentanol entsteht auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Kohlenwasserstoffgemisch, welches durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Tetramethylenmethylamin entsteht (S. 451). Seine Bildung beruht auf einer Wasseranlagerung an das in dem Gemische vorhandene Cyklopenten-1, 2 (Demjanow und Luschnikow[2]):

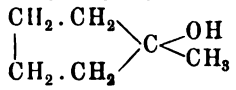


Der Äthyläther des Cyklopentanols, $C_5H_9.O.CH_2.CH_3$, wurde von Meiser[3]) als Nebenprodukt bei der Darstellung von Cyklopenten vermittelst alkoholischem Kali aus dem Bromcyklopentan erhalten. Er siedet bei 126 bis 127°.

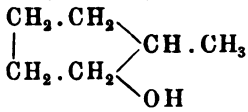
Von den am Kerne hydroxylierten Alkoholen des Methylcyklopentans sind sämtliche bekannt. Es existieren nämlich folgende drei:

[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 322 (1893). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 26 (1903); Chem. Centralbl. **1903**, I, 829. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2050 (1899).

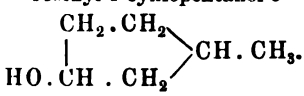
Methyl-1-cyklopentanol-1



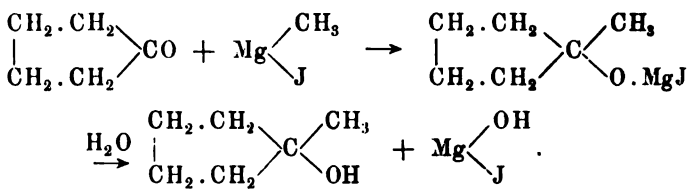
Methyl-1-cyklopentanol-2



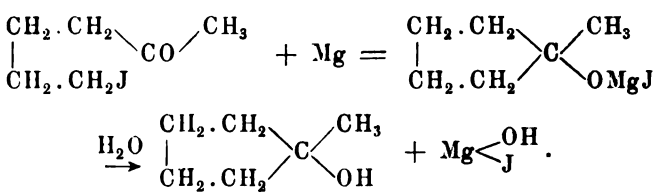
Methyl-1-cyklopentanol-3



Methyl-1-cyklopentanol-1, $C_6H_{11}.OH$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das entsprechende Amin (Markownikow[1]). Dank den Arbeiten Zelinskys[2]) verfügen wir über zwei interessante totale Synthesen dieses Körpers vermittelst der Grignardschen Reaktion. Die eine wird bewirkt durch Kombination von Cyklopentanon mit Magnesiummethyljodid und Zersetzung der Magnesiumverbindung mit Wasser:



Die andere beruht auf der Einwirkung von Magnesium auf das Jodid des Acetobutylalkohols und Einwirkung von Wasser auf das primäre Produkt:

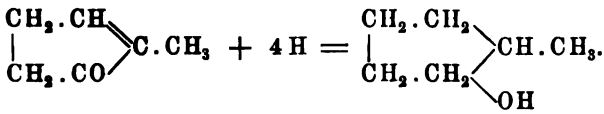


Das Methyl-1-cyklopentanol siedet unter 740 mm Druck bei 135°, und zeigt die Dichte $D_4^{23,5} = 0{,}9044$. Es besitzt einen ziemlich angenehmen, pilzartigen Geruch und kristallisiert beim Abkühlen in feinen Nadeln, welche bei 35 bis 37° schmelzen.

Methyl-1-cyklopentanol-2, $C_6H_{11}.OH$, wurde zuerst von Looft[3]) durch Einwirkung von Natrium auf eine über Wasser geschichtete ätherische Lösung des ungesättigten, im rohen Holzöl vorhandenen Methyl-1-cyklopenten-5-ons-2 bereitet:

---

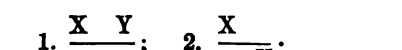
[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 214 (1899); Chem. Centralbl. 1899, I, 1212. — [2]) Zelinsky, Namjetkin und Moser, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2683, 2684 (1902). — [3]) Ibid. 27, 1538 (1894).



Es ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem, an Jodoform erinnerndem Geruch, siedet bei 148 bis 149° und ist in Wasser unlöslich. Das spez. Gew. beträgt bei 14,5° = 0,9273.

Methyl-1-cyklopentanol-3, $C_6H_{11}.OH$, erhielt Semmler[1]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das zugehörige Amin, sowie durch Behandlung von Methyl-1-cyklopentanon-3 mit Natrium und Alkohol[2]). Es siedet unter 12 mm Druck bei 48 bis 50°, unter gewöhnlichem bei 150 bis 151°, und stellt eine dichte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar.

Aktives Methyl-1-cyklopentanol-3 stellte Zelinsky[3]) aus dem aktiven Methyl-1-cyklopentanon-3 durch Einwirkung von Natrium auf die wässerig-ätherische Lösung dar. Da sowohl das angewandte Keton ($[\alpha]_D$ = + 135,9°) wie auch das aus dem Alkohol über das Jodid dargestellte ungesättigte Methylcyklopenten ($[\alpha]_D$ = + 59,07°) sich stark rechtsdrehend zeigten, während der Alkohol selbst eine nur schwache Linksdrehung aufweist ($[\alpha]_D$ = — 4,89°), so liegt wahrscheinlich in dem erhaltenen Alkohol ein Gemisch zweier stereomerer Formen vor, deren Konfiguration aus folgendem Schema hervorgeht (CH_3=X; OH=Y):

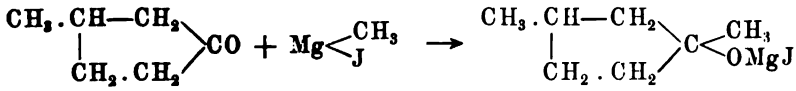


Von denselben, bei denen je ein weiteres Spiegelbildisomere vorauszusehen ist, würde die eine Rechts-, die andere Linksdrehung zeigen, daher die auffallende Verminderung des Drehungsbetrages bei dem Alkohol.

Bei dem aktiven Alkohol wurde die Dichte D_4^{21} = 0,9122 und der Siedepunkt 151,5° beobachtet.

Dimethyl-1,3-cyklopentanol-2, $C_5H_7(CH_3)_2.OH$, entsteht aus dem zugehörigen Keton in wässerig-ätherischer Lösung vermittelst Natrium (Zelinsky und Rudzky[4]). Es siedet bei 154° (Druck 744 mm), zeigt bei 0° das spez. Gew. 0,9224 und ist eigentümlicherweise mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

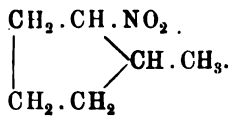
Dimethyl-1,3-cyklopentanol-3, $C_5H_7(CH_3)_2OH$, von Zelinsky[5]) aus dem aktiven Methyl-1-cyklopentanon-3 und Magnesiummethyljodid dargestellt:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 3519 (1892); 26, 775 (1893). — [2]) Vgl. Markownikow, Chem. Centralbl. 1899, I, 1212. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2490 (1902). — [4]) Ibid. 29, 404 (1896). — [5]) Ibid. 34, 3950 (1901).

von Salpetersäure (spez. Gew. 1,075) auf die Naphtafraktion 70 bis 72° 115°, und, nach Herauslassung der nitrosen Gase, abermalige Einwirk unter Druck während neun Stunden, wird ein Gemenge von zwei Ni derivaten dieses Kohlenwasserstoffes erhalten, welche durch Behandl mit Natriumalkoholat voneinander getrennt werden.

Das sekundäre Methylnitrocyklopentan, $C_5H_{10}(NO_2).C$ ist eine an Anisöl und gleichzeitig an Nitrobenzol erinnernd riech Flüssigkeit, welche unter 40 mm Druck bei 97 bis 99°, unter gew lichem Druck bei 184 bis 185° siedet und wahrscheinlich die folge Konstitution hat:



Die tertiäre Nitroverbindung, das Methyl-1-nitro-cyklopentan, bildet das Hauptprodukt der Einwirkung. Es st ein campherartig riechendes Öl dar, welches unter gewöhnlichem Dr bei 177 bis 184° unter Zersetzung, bei 40 mm bei 92° siedet. Das sp Gewicht ist $D_0^{20} = 1{,}0400$.

Das bei 91 bis 93° siedende Dimethyl-1, 3(?)-cyklopentan[1] li analog ein bei 98 bis 99° (Druck 40 mm) siedendes, tertiär Nitroprodukt, $C_5H_7(NO_2)(CH_3)_2$.

4. Aminoderivate der Cyklopentane.

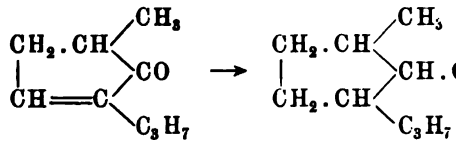
Aminocyklopentan, $C_5H_9.NH_2$, stellten J. Wislicen und Hentschel[2]) durch Reduktion von Cyklopentanonoxim mit N trium und absolutem Alkohol als etwas dickliche, fischartig riechend stark alkalische Flüssigkeit vom Siedepunkt 106 bis 108° dar. Es i mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Das Hydrochlorid $C_5H_{11}N.HCl$, kristallisiert aus absolutem Alkohol in Nadeln. D Sulfat, $(C_5H_{11}N)_2.H_2SO_4$, ist in Alkohol unlöslich und fällt aus d wässerigen Lösung durch Ausspritzen mit Alkohol in seideglänzend Blättchen aus.

Von den Aminoderivaten des Methylcyklopentans, $C_5H_8(NH_2)$ $.CH_3$, sind drei dargestellt worden.

Methyl-1-amino-1-cyklopentan entsteht in einer Ausbeu von 86 Proz. bei der Reduktion der entsprechenden Nitroverbindun mit Zinn und Salzsäure. Es ist eine an der Luft rauchende, mit Was mischbare Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch, welche bei 1 bis 115° siedet und das spez. Gew. $D_0^{20} = 0{,}8197$ besitzt. Das Hydro

[1]) Markownikow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 975 (1897).
[2]) Ann. Chem. Pharm. 275, 326 (1893).

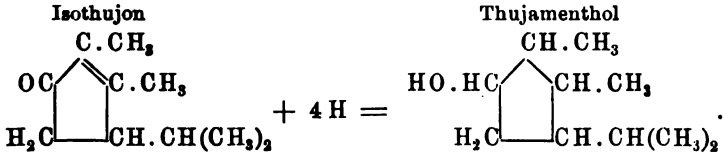
Mit letzterem Alkohol identisch ist das Dihydropulegenol, $C_9H_{17}.OH$, welches durch Reduktion des Pulegenons mit Natrium und Alkohol entsteht (Wallach[1]):



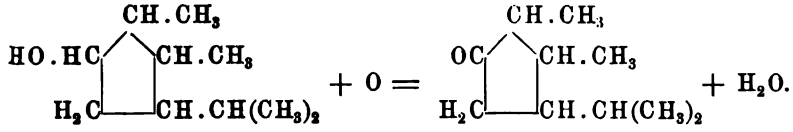
Es siedet bei einem Druck von 15 mm bei 77 bis 78°.

Das Phenylurethan, $C_9H_{17}.O.CO.NHC_6H_5$, schmilzt bei 81 bis 82°.

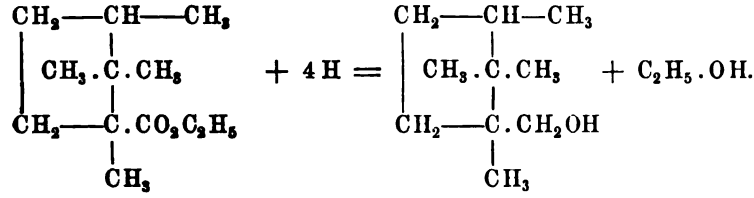
Das Thujamenthol, $C_{10}H_{19}.OH$, welches durch Reduktion von Isothujon mit Natrium und Alkohol erhalten wird, stellt das Dimethyl-1,2-isopropyl-3-cyklopentanol-5 dar (Wallach[2]):



Thujamenthol ist eine viscose Flüssigkeit von terpineolartigem Geruch und siedet bei 211 bis 213°; Dichte 0,895. Bei der Oxydation geht es in Thujamenthon über:



Mit dem Thujamenthol isomer ist der Campholalkohol, $C_{10}H_{20}O$, den Bouveault und Blanc[3]) durch Reduktion des Campholsäureäthylesters mit Natrium und Alkohol erhielten:



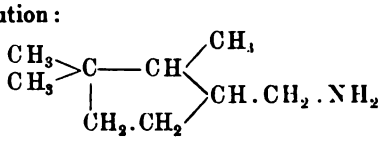
Der Alkohol siedet bei 213° und bildet weiße Nadeln, ihrem Geruch nach an Borneol erinnernd, welche bei 60° schmelzen. Das Phenylurethan, $C_{10}H_{19}O.CO.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 45°.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **327**, 125 (1903). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1955 (1895); Ann. Chem. Pharm. **286**, 104 (1895); **323**, 351 (1902). — [3]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 748 (1904).

Das Benzoylderivat, $C_6H_{11}.NH.CO.C_6H_5$, bildet in Wa unlösliche, in Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzp. 115 bis 117°.

Trimethyl-1, 1, 2-aminomethyl-3-cyklopentan stellt Isolauronamin, $C_8H_{15}.CH_2.NH_2$, dar, welches Blanc[1]) durch handlung von Isolauronolsäurenitril mit Natrium und Alkohol er Es hat die Konstitution:



und ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 185° siedet und b das spez. Gew. 0,8619 zeigt. Von den zahlreichen Derivaten Körpers, welche Blanc dargestellt hat, seien folgende erwähnt:

Das Hydrochlorid, $C_9H_{19}N.HCl$, bildet in Alkohol und W leicht lösliche Blättchen, welche bei 265° unter Zersetzung schm

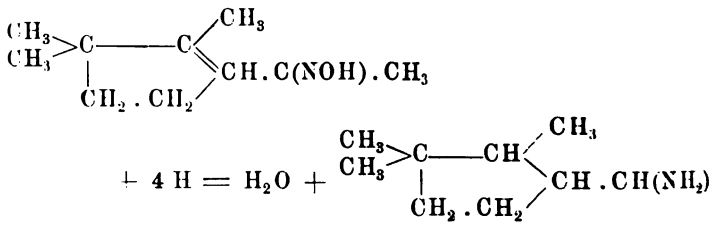
Das Chloroaurat, $C_9H_{19}N.HAuCl_4$, kristallisiert in hellg Blättchen vom Schmp. 203 bis 205°. Es geht beim Kochen mit W in die Verbindung $C_9H_{19}N.AuCl_3$ über, welche ein hellgelbe Wasser unlösliches Pulver bildet.

Die Benzoylverbindung, $C_9H_{18}N.CO.C_6H_5$, stellt groß 51° schmelzende Prismen dar.

Der Harnstoff, $C_9H_{18}N.CO.NH_2$; feine Nadeln, Schmp.

Äthyl- und Diäthylisolauronamin, $C_8H_{15}.CH_2.NH.$ bzw. $C_8H_{15}.CH_2.NH(C_2H_5)_2$, sieden bei 205° bzw. 235°.

Ein Homologes dieser Base, das Homoisolauronamin, $.CH(NH_2).CH_3$, entsteht bei der Reduktion des Acetylisolauroles mit Natrium und Alkohol:



Es siedet bei 190° und bildet ein in Wasser und Alkohol leicht lö Hydrochlorid, $C_{10}H_{21}N.HCl$, welches bei 230° schmilzt (Bl

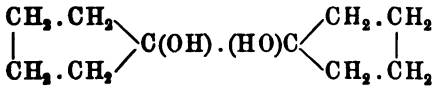
Ein kompliziert gebautes Amin dieser Reihe stellt das P methyl-1, 1, 2, 2, 4-aminoäthyl-5-cyklopentan, $C_{12}H_{25}N$, welches Harries[3]) durch Reduktion des α-Pentamethylcyklop äthanonoxims mit Natrium und Alkohol erhielt:

---

[1]) Compt. rend. 130, 38 (1900). — [2]) Ibid. 130, 38 (1900). — [3] Chem. Pharm. 296, 319 (1897).

Erhitzung. Chlormagnesium wird, wie beim Äthylenoxyd, nach einiger Zeit als weißer Niederschlag ausgefällt (Meiser).

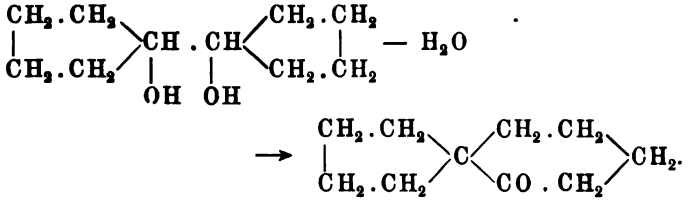
Einen zweiwertigen Alkohol mit zwei Cyklopentankernen stellt das **Dicyklopentanpinakon,**



dar, welches als Nebenprodukt bei der Reduktion von Cyklopentanon in wässerig-ätherischer Lösung mit Natrium entsteht. Durch Destillation im Vakuum gereinigt, kristallisiert das Pinakon aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in kleinen, glänzenden Pyramiden, welche bei 106,5 bis 108° schmelzen.

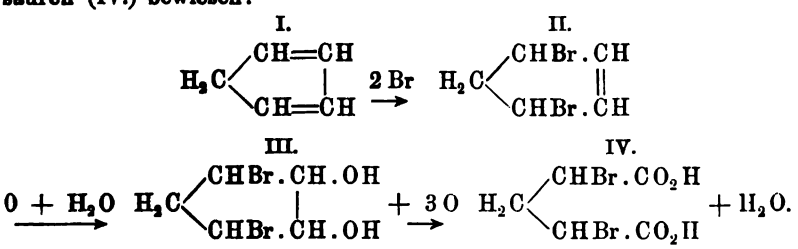
Das **Anhydrid**, $C_{20}H_{32}O_2$(?), läßt sich aus dem Rückstande von der Vakuumdestillation des Pinakons durch Auflösen desselben in Alkohol gewinnen. Es kristallisiert aus heißem Benzol in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 162°.

Erwärmt man das Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure, so findet Pinakolinbildung statt (Meiser):



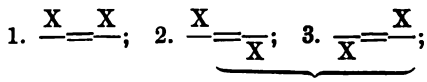
Das Pinakolin wird unter den zweikernigen Verbindungen näher behandelt.

Dibromderivate des Cyklopentandiols-2,3 (Formel III.) stellte **Thiele**[1]) durch Oxydation der stereomeren, aus Cyklopentadiën (I.) entstehenden Dibrom-1,4-cyklopentene-1 mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung dar; die Stellung der Substituenten wurde durch weitere Oxydation der Dibromglykole zu $\alpha\alpha$-Dibromglutarsäuren (IV.) bewiesen:

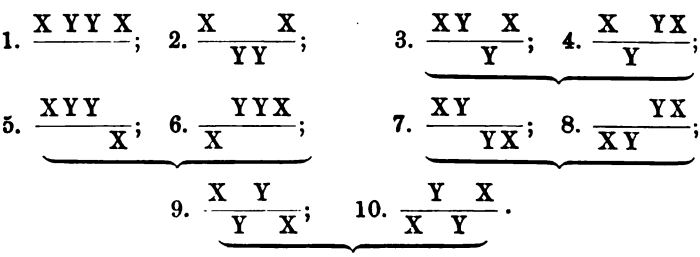


[1]) Ann. Chem. Pharm. 314, 296 (1901).

Die Dibromcyklopentene können in folgenden stereomeren Formen vorkommen (X=Br):



Von denselben stellt 1. die von Thiele erhaltene cis-Form, 2. und 3. die racemische trans-Form dar. Die aus diesen Dibromiden entstehenden Dibromcyklopentandiole können theoretisch zehn sein, deren Konfiguration folgendermaßen ausgedrückt werden kann (X = Br; OH = Y):



Der cis-Form der Dibromide entsprechen somit die inaktiven Formen 1. und 2., sowie die racemische Form (3 + 4); der trans-Form dagegen drei racemische Formen:

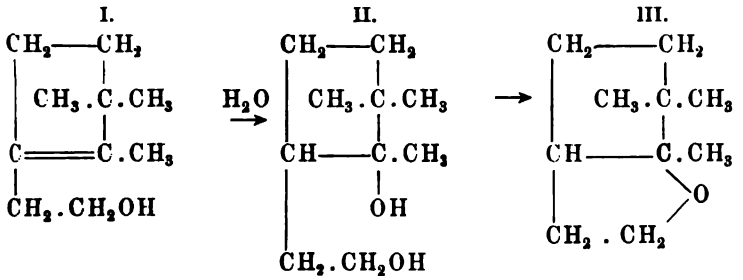
5 + 6; 7 + 8 und 9 + 10.

Thiele erhielt bei der Oxydation des trans-Dibromids nur eine Form, welche als trans-Dibrom-1,4-cyklopentandiol-2,3, $C_5H_6Br_2(OH)_2$, bezeichnet wurde. Es kristallisiert aus kochendem Benzol in kleinen Prismen vom Schmelzp. 75,5°. Der Körper ist in den organischen Solventien leicht, in kochendem Benzol und Wasser schwer löslich. Er wird von kochendem Wasser zersetzt. Sein Di-p-nitrobenzoat, $C_5H_6Br_2(O.CO.C_6H_4.NO_2)_2$, kristallisiert aus Toluol in gelblichen, bei 158 bis 159° schmelzenden Nadeln.

Aus dem cis-Dibromid des Cyklopentadiens entstand ein Gemenge von verschiedenen cis-Dibrom-1,4-cyklopentandiolen-2,3, $C_5H_6Br_2(OH)_2$. Durch Kristallisation des Rohproduktes aus Benzol erhielt Thiele weiche, weiße Nadeln, welche nach längerem Liegen im Vakuum bei 78° schmelzen. Dieser cis-Glykol nimmt beim Liegen an der Luft Wasser auf, wobei der Schmelzpunkt sinkt. Das Di-p-nitrobenzoat, $C_5H_6Br_2(O.CO.C_6H_4.NO_2)_2$, kristallisiert durch Ausspritzen der Essigätherlösung mit Ligroin in gelblichen Warzen oder als Pulver vom Schmelzp. 147 bis 148°.

Ein höheres Homologe stellt das β-Campholandiol, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, (II.) dar, welches Behal[1]) aus dem β-Campholenol (I.) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhielt:

[1]) Compt. rend. 138, 280 (1904).



Es bildet bei 145° schmelzende Kristalle, die beim Kochen mit 6 proz. Schwefelsäure in das zugehörige Oxyd (III.), Campholanoxyd, eine bei 180 bis 182° siedende Flüssigkeit, übergehen.

6. Ketone.

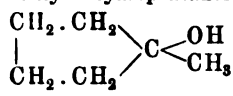
a) Monoketone.

Cyklopentanon, C_5H_8O, wurde zuerst von J. Wislicenus und Hentzschel[1]) durch Destillation von adipinsaurem Calcium in reinem Zustande dargestellt. Dieselben Forscher isolierten es ferner in einer Ausbeute von 3 bis 4 Proz. aus dem sogenannten Holzgeistöl, welches bei der Destillation des rohen Holzgeistes resultiert. Früher hatten schon Claisen[2]) und Pinner[3]) den Körper in unreinem Zustande erhalten. Zur Isolierung aus dem Holzöl werden die zwischen 120 und 140° übergehenden Fraktionen mit sirupförmiger Natriumdisulfitlösung geschüttelt, mit welcher die um 130° siedenden Anteile unter beträchtlicher Wärmeentwickelung reagieren; die erhaltenen kristallinischen Abscheidungen wurden scharf abgepreßt, mit warm gesättigter Sodalösung zerlegt und das erhaltene Öl zur Abscheidung von Pyridin mit gesättigter Oxalsäurelösung geschüttelt.

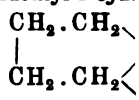
Cyklopentanon kommt nicht in allen Holzölen vor, wie Metzner und Vorländer[4]) vermittelst der Benzalverbindung gezeigt haben. Diese entsteht auf Zusatz von Alkalilauge zu dem mit Benzaldehyd versetzten Keton bzw. ketonhaltigen Material (Vorländer und Hobohm[5]). Es hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O$, kristallisiert aus viel Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 189° und nimmt in Chloroformlösung vier Atome Brom auf, unter Bildung des charakteristischen Tetrabromids, $C_{19}H_{16}Br_4O$, welches bei 175° unter Zersetzung schmilzt. Cyklopentanon ist mit dem im Acetonöl vorhandenen Dumasin[6]) identisch, kommt aber nicht in solchem Dumasin vor, welches

[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 312, 318 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1257 (1875). — [3]) Ibid. **15**, 594 (1882). — [4]) Ibid. **31**, 1885 (1898); Mentzel, ibid. **36**, 1499 (1903). — [5]) Ibid. **29**, 1836 (1896). — [6]) Kane, Journ. prakt. Chem. **13**, 69 (1838); Pogg. Ann. **44**, 494 (1838); Heintz, ibid. **68**, 277.

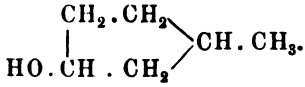
Methyl-1-cyklopentanol-1



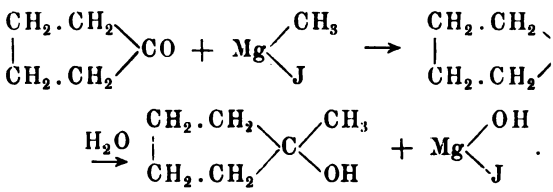
Methyl-1-cyk



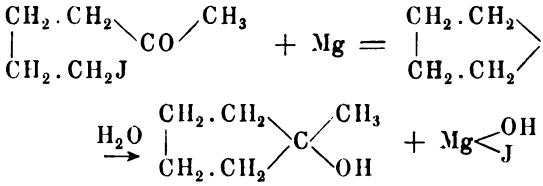
Methyl-1-cyklopentanol-3



Methyl-1-cyklopentanol-1, $C_6H_{11}.OH$, en
wirkung von salpetriger Säure auf das entsprechende
nikow[1]). Dank den Arbeiten Zelinskys[2]) verfüg
interessante totale Synthesen dieses Körpers vermittels
schen Reaktion. Die eine wird bewirkt durch Kombi
pentanon mit Magnesiummethyljodid und Zersetzung
verbindung mit Wasser:



Die andere beruht auf der Einwirkung von Ma
Jodid des Acetobutylalkohols und Einwirkung von
primäre Produkt:

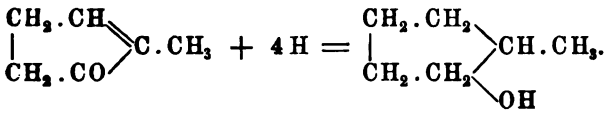


Das Methyl-1-cyklopentanol siedet unter 740 mm
und zeigt die Dichte $D_4^{23.5} = 0{,}9044$. Es besitzt ein
genehmen, pilzartigen Geruch und kristallisiert beim Ab
Nadeln, welche bei 35 bis 37° schmelzen.

Methyl-1-cyklopentanol-2, $C_6H_{11}.OH$, wur
Looft[3]) durch Einwirkung von Natrium auf eine ü
schichtete ätherische Lösung des ungesättigten, im ro
handenen Methyl-1-cyklopenten-5-ons-2 bereitet:

---

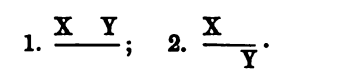
[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 214 (1899); Chem.
I, 1212. — [2]) Zelinsky, Namjetkin und Moser, Ber. d
Ges. 35, 2683, 2684 (1902). — [3]) Ibid. 27, 1538 (1894).



Es ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem, an Menthol erinnerndem Geruch, siedet bei 148 bis 149° und ist in Wasser schwer löslich. Das spez. Gew. beträgt bei 14,5° = 0,9273.

Methyl-1-cyklopentanol-3, $C_6H_{11}.OH$, erhielt Semmler[1]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das zugehörige Amin, ferner durch Behandlung von Methyl-1-cyklopentanon-3 mit Natrium und Alkohol[2]). Es siedet unter 12 mm Druck bei 48 bis 50°, unter gewöhnlichem bei 150 bis 151°, und stellt eine dichte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar.

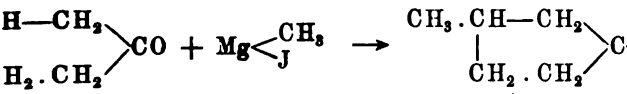
Aktives Methyl-1-cyklopentanol-3 stellte Zelinsky[3]) aus dem aktiven Methyl-1-cyklopentanon-3 durch Einwirkung von Natrium und wässerig-ätherische Lösung dar. Da sowohl das angewandte ($[\alpha]_D = + 135{,}9°$) wie auch das aus dem Alkohol über das Magnesiumjodid dargestellte ungesättigte Methylcyklopenten ($[\alpha]_D = + 59{,}07°$) stark rechtsdrehend zeigten, während der Alkohol selbst eine nur sehr schwache Linksdrehung aufweist ($[\alpha]_D = - 4{,}89°$), so liegt wahrscheinlich in dem erhaltenen Alkohol ein Gemisch zweier stereomerer Formen vor, deren Konfiguration aus folgendem Schema hervorgeht (X=X; OH=Y):



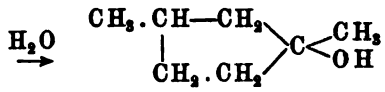
Von denselben, bei denen je ein weiteres Spiegelbildisomere vorauszusetzen ist, würde die eine Rechts-, die andere Linksdrehung zeigen, so die auffallende Verminderung des Drehungsbetrages bei dem Alkohol. Bei dem aktiven Alkohol wurde die Dichte $D_4^{21} = 0{,}9122$ und Siedepunkt 151,5° beobachtet.

Dimethyl-1,3-cyklopentanol-2, $C_5H_7(CH_3)_2.OH$, entsteht aus dem zugehörigen Keton in wässerig-ätherischer Lösung vermittelst Natrium (Zelinsky und Rudzky[4]). Es siedet bei 154° (Druck nicht angegeben), zeigt bei 0° das spez. Gew. 0,9224 und ist eigentümlicherweise mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

Dimethyl-1,3-cyklopentanol-3, $C_5H_7(CH_3)_2OH$, von Zelinsky[5]) aus dem aktiven Methyl-1-cyklopentanon-3 und Magnesiummethyljodid dargestellt:

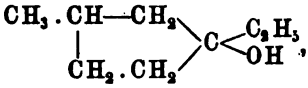


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3519 (1892); **26**, 775 (1893). — [2]) Markownikow, Chem. Centralbl. **1899**, I, 1212. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2490 (1902). — [4]) Ibid. **29**, 404 (1896). — [5]) Ibid. **34**, 3950



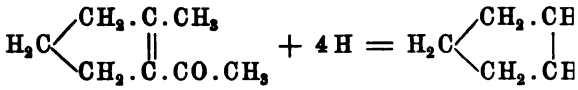
ist optisch aktiv; α_D im 0,25 dcm-Rohr = + 1,4
143 bis 145° unter geringer Zersetzung, unter 94 n
bis 89°.

Ähnlich entsteht aus dem Methyl-1-cyklopent
Magnesiumäthyljodid das Methyl-1-äthyl-3-cykl



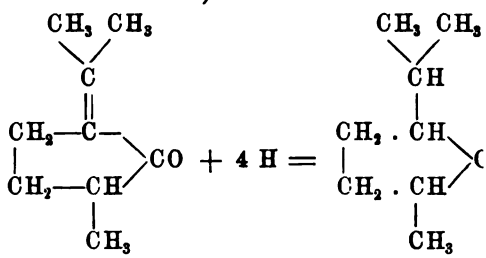
welches unter 21 mm Druck bei 71° siedet; Dichte *I*

Ein Derivat des Methyl-1-äthyl-2-cyklopentans,
gruppe in der Seitenkette, stellt der sogenannte M
methylenmethylcarbinol-2 dar, welcher durc
feuchten ätherischen Lösung von Methyl-1-acetyl
entsteht (Kipping und Perkin jun.[1]):

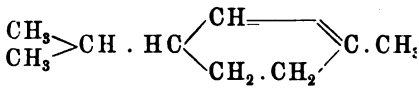


Er stellt ein nach Menthol riechendes Öl vom
dar, dessen Acetat unter 90 mm Druck bei 133 bis 1

Methyl-1-isopropyl-3-cyklopentanol-2,
durch Reduktion von Campherphoron mit Natri
(Semmler und Schoeller[2]):



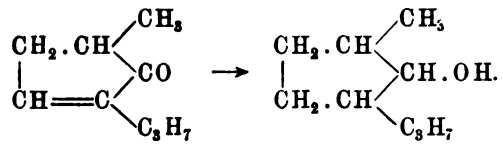
Der Alkohol siedet bei 185 bis 192° und besitzt
bei 20°. Sein Phenylurethan schmilzt bei 82°. B
wasserfreier Oxalsäure entsteht ein ungesättigter
C_9H_{14}, von der wahrscheinlichen Konstitution:



Derselbe siedet bei 144 bis 146°; spez. Gew. 0,801 be

[1]) Chem. News 60, 267 (1889). — [2]) Ber. d. deutsc
1022 (1902); 37, 236 (1904).

Mit letzterem Alkohol identisch ist das Dihydropulegenol, $C_9H_{17}.OH$, welches durch Reduktion des Pulegenons mit Natrium und Alkohol entsteht (Wallach[1]):

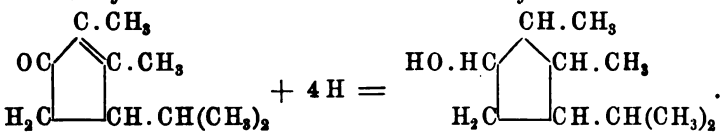


Es siedet bei einem Druck von 15 mm bei 77 bis 78°.

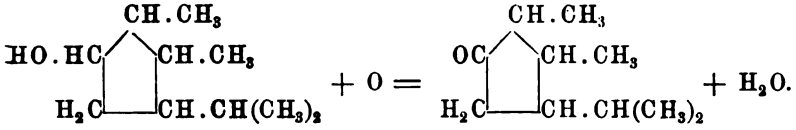
Das Phenylurethan, $C_9H_{17}.O.CO.NHC_6H_5$, schmilzt bei 81 bis 82°.

Das Thujamenthol, $C_{10}H_{19}.OH$, welches durch Reduktion von Isothujon mit Natrium und Alkohol erhalten wird, stellt das Dimethyl-1, 2-isopropyl-3-cyklopentanol-5 dar (Wallach[2]):

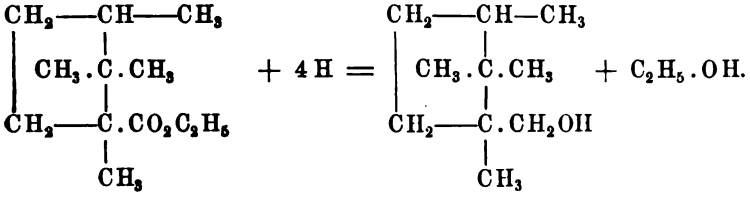
Isothujon Thujamenthol



Thujamenthol ist eine viscose Flüssigkeit von terpineolartigem Geruch und siedet bei 211 bis 213°; Dichte 0,895. Bei der Oxydation geht es in Thujamenthon über:



Mit dem Thujamenthol isomer ist der Campholalkohol, $C_{10}H_{20}O$, den Bouveault und Blanc[3]) durch Reduktion des Campholsäure-äthylesters mit Natrium und Alkohol erhielten:



Der Alkohol siedet bei 213° und bildet weiße Nadeln, ihrem Geruch nach an Borneol erinnernd, welche bei 60° schmelzen. Das Phenylurethan, $C_{10}H_{19}O.CO.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 45°.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **327**, 125 (1903). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1955 (1895); Ann. Chem. Pharm. **286**, 104 (1895); **323**, 351 (1902). — [3]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 748 (1904).

b) Zweiwertige Alkohole.

Cyklopentandiol-1, 2, $C_5H_8(OH)_2$, wird aus dem Dibrom-1,2-cyklopentan durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung, Eindampfen der Lösung im Vakuum zur Trockne und Extrahieren des Rückstandes mit Alkohol gewonnen (Meiser[1]). Nach dem Abdestillieren des Alkohols siedet der durch Fraktionieren gereinigte Rückstand bei 226,5 bis 227° unter geringer Zersetzung, unter 12 mm Druck bei 126,5 bis 127,5° und bildet eine feste, durchscheinende, sehr hygroskopische Masse, welche bei 48 bis 49,5° schmilzt. Das Cyklopentandiol ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, weniger in Äther, und besitzt süßen Geschmack.

Das Diacetat, $C_5H_8(O.CO.CH_3)_2$, entsteht als ziemlich dicke Flüssigkeit mit schwachem Estergeruch, wenn der Glykol mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat gekocht wird. Es erstarrt noch nicht bei — 18° und siedet bei 224 bis 226°.

Phenylisocyanat verwandelt den Glykol in das Diurethan $C_5H_8(O.CO.NH.C_6H_5)_2$, welches, aus viel heißem Benzol umkristallisiert, mikroskopisch kleine Nadeln vom Schmp. 211 bis 212° bildet.

Das Chlorhydrin, $C_5H_8\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}$, wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in den auf 170 bis 190° erhitzten Glykol erhalten. Es bildet eine ziemlich dicke Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Der Siedepunkt liegt unter 15,5 mm Druck bei 81 bis 82°. Ferner wird es durch Addition von unterchloriger Säure an Cyklopenten gewonnen:

$$H_2C\begin{matrix}CH_2.CH\\ \|\\CH_2.CH\end{matrix} + \begin{matrix}Cl\\|\\OH\end{matrix} = H_2C\begin{matrix}CH_2.CHCl\\ |\\CH_2.CH.OH\end{matrix}.$$

Sein Phenylurethan, $C_5H_8Cl(O.CO.NH.C_6H_5)$, fällt aus der Chloroformlösung mit Äther in Nadeln aus, welche bei 107 bis 108° schmelzen.

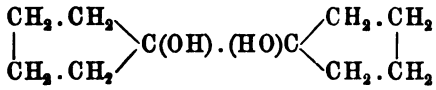
Cyklopentenoxyd, $C_5H_8{>}O$, aus dem Chlorhydrin beim Erhitzen mit konzentrierter Kaliumhydroxydlösung dargestellt, ist eine dicke, unangenehm riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, die bei 102° siedet.

Die Tendenz zur Sprengung der Oxydbindung bei dem Körper ist wegen der ringförmigen Anordnung des Kohlenstoffkernes größer als bei dem Äthylenoxyd. Während die Aufspaltung des letzteren durch wässeriger Salzsäure erst beim Erwärmen oder längeren Stehen vollständig ist[2]), so reagiert die Säure, unter Rückbildung des Chlorhydrins, mit dem Cyklopentenoxyd schon bei — 18° augenblicklich unter star-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 2050 (1899). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 116, 249 (1860).

Erhitzung. Chlormagnesium wird, wie beim Äthylenoxyd, nach einiger Zeit als weißer Niederschlag ausgefällt (Meiser).

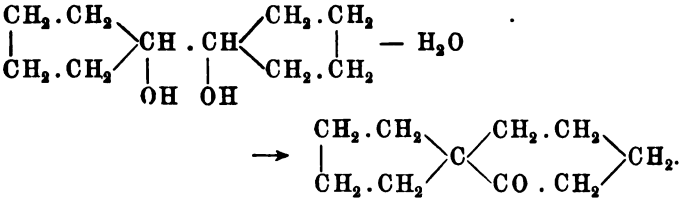
Einen zweiwertigen Alkohol mit zwei Cyklopentankernen stellt das **Dicyklopentanpinakon**,



dar, welches als Nebenprodukt bei der Reduktion von Cyklopentanon in wässerig-ätherischer Lösung mit Natrium entsteht. Durch Destillation im Vakuum gereinigt, kristallisiert das Pinakon aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in kleinen, glänzenden Pyramiden, welche bei 106,5 bis 108° schmelzen.

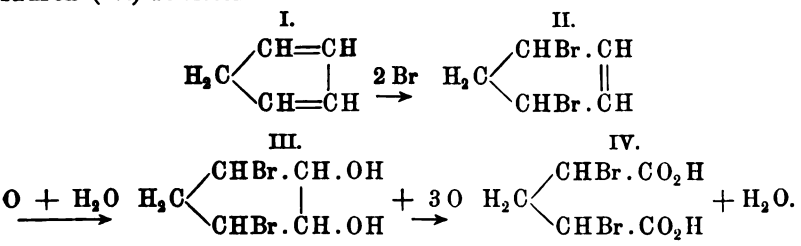
Das Anhydrid, $C_{20}H_{32}O_2$(?), läßt sich aus dem Rückstande von der Vakuumdestillation des Pinakons durch Auflösen desselben in Alkohol gewinnen. Es kristallisiert aus heißem Benzol in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 162°.

Erwärmt man das Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure, so findet Pinakolinbildung statt (Meiser):



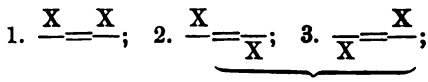
Das Pinakolin wird unter den zweikernigen Verbindungen näher behandelt.

Dibromderivate des Cyklopentandiols-2,3 (Formel III.) stellte Thiele[1]) durch Oxydation der stereomeren, aus Cyklopentadiën (I.) entstehenden Dibrom-1,4-cyklopentene-1 mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung dar; die Stellung der Substituenten wurde durch weitere Oxydation der Dibromglykole zu $\alpha\alpha$-Dibromglutarsäuren (IV.) bewiesen:

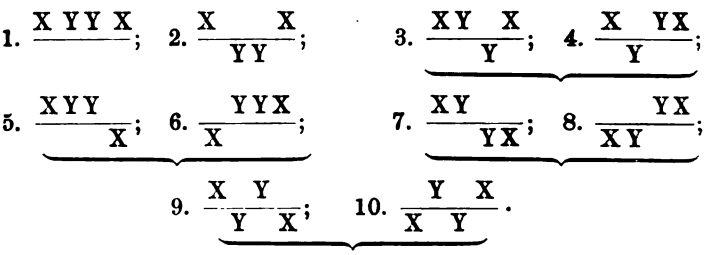


[1]) Ann. Chem. Pharm. **314**, 296 (1901).

Die Dibromcyklopentene können in folgenden stereomeren Formen vorkommen (X=Br):



Von denselben stellt 1. die von Thiele erhaltene cis-Form, 2. und 3. die racemische trans-Form dar. Die aus diesen Dibromiden entstehenden Dibromcyklopentandiole können theoretisch zehn sein, deren Konfiguration folgendermaßen ausgedrückt werden kann (X = Br; OH = Y):



Der cis-Form der Dibromide entsprechen somit die inaktiven Formen 1. und 2., sowie die racemische Form (3 + 4); der trans-Form dagegen drei racemische Formen:

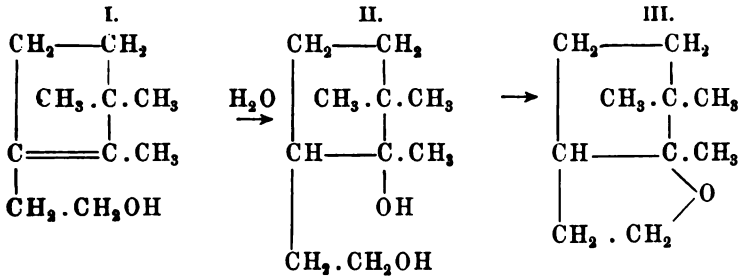
5 + 6; 7 + 8 und 9 + 10.

Thiele erhielt bei der Oxydation des trans-Dibromids nur eine Form, welche als trans-Dibrom-1,4-cyklopentandiol-2,3, $C_5H_6Br_2(OH)_2$, bezeichnet wurde. Es kristallisiert aus kochendem Benzol in kleinen Prismen vom Schmelzp. 75,5°. Der Körper ist in den organischen Solventien leicht, in kochendem Benzol und Wasser schwer löslich. Er wird von kochendem Wasser zersetzt. Sein Di-p-nitrobenzoat, $C_5H_6Br_2(O.CO.C_6H_4.NO_2)_2$, kristallisiert aus Toluol in gelblichen, bei 158 bis 159° schmelzenden Nadeln.

Aus dem cis-Dibromid des Cyklopentadiens entstand ein Gemenge von verschiedenen cis-Dibrom-1,4-cyklopentandiolen-2,3, $C_5H_6Br_2(OH)_2$. Durch Kristallisation des Rohproduktes aus Benzol erhielt Thiele weiche, weiße Nadeln, welche nach längerem Liegen im Vakuum bei 78° schmelzen. Dieser cis-Glykol nimmt beim Liegen an der Luft Wasser auf, wobei der Schmelzpunkt sinkt. Das Di-p-nitrobenzoat, $C_5H_6Br_2(O.CO.C_6H_4.NO_2)_2$, kristallisiert durch Ausspritzen der Essigätherlösung mit Ligroin in gelblichen Warzen oder als Pulver vom Schmelzp. 147 bis 148°.

Ein höheres Homologe stellt das β-Campholandiol, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, (II.) dar, welches Behal[1]) aus dem β-Campholenol (I.) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhielt:

[1]) Compt. rend. 138, 280 (1904).



Es bildet bei 145° schmelzende Kristalle, die beim Kochen mit 6 proz. Schwefelsäure in das zugehörige Oxyd (III.), Campholanoxyd, eine bei 180 bis 182° siedende Flüssigkeit, übergehen.

6. Ketone.

a) Monoketone.

Cyklopentanon, C_5H_8O, wurde zuerst von J. Wislicenus und Hentzschel[1]) durch Destillation von adipinsaurem Calcium in reinem Zustande dargestellt. Dieselben Forscher isolierten es ferner in einer Ausbeute von 3 bis 4 Proz. aus dem sogenannten Holzgeistöl, welches bei der Destillation des rohen Holzgeistes resultiert. Früher hatten schon Claisen[2]) und Pinner[3]) den Körper in unreinem Zustande erhalten. Zur Isolierung aus dem Holzöl werden die zwischen 120 und 140° übergehenden Fraktionen mit sirupförmiger Natriumdisulfitlösung geschüttelt, mit welcher die um 130° siedenden Anteile unter beträchtlicher Wärmeentwickelung reagieren; die erhaltenen kristallinischen Abscheidungen wurden scharf abgepreßt, mit warm gesättigter Sodalösung zerlegt und das erhaltene Öl zur Abscheidung von Pyridin mit gesättigter Oxalsäurelösung geschüttelt.

Cyklopentanon kommt nicht in allen Holzölen vor, wie Metzner und Vorländer[4]) vermittelst der Benzalverbindung gezeigt haben. Diese entsteht auf Zusatz von Alkalilauge zu dem mit Benzaldehyd versetzten Keton bzw. ketonhaltigen Material (Vorländer und Hobohm[5]). Es hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O$, kristallisiert aus viel Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 189° und nimmt in Chloroformlösung vier Atome Brom auf, unter Bildung des charakteristischen Tetrabromids, $C_{19}H_{16}Br_4O$, welches bei 175° unter Zersetzung schmilzt. Cyklopentanon ist mit dem im Acetonöl vorhandenen Dumasin[6]) identisch, kommt aber nicht in solchem Dumasin vor, welches

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 275, 312, 318 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 1257 (1875). — [3]) Ibid. 15, 594 (1882). — [4]) Ibid. 31, 1885 (1898); Mentzel, ibid. 36, 1499 (1903). — [5]) Ibid. 29, 1836 (1896). — [6]) Kane, Journ. prakt. Chem. 13, 69 (1838); Pogg. Ann. 44, 494 (1838); Heintz, ibid. 68, 277.

durch Durchleiten der Dämpfe von Aceton oder Essigsäure durch eine glühende Röhre erhalten wird. Vorländer und Hobohm vermuten daher, daß das Cyklopentanon, welches im Acetonöl bzw. Holzgeist vorkommt, aus Adipinsäure entsteht, die in Form von Salzen oder von leicht zersetzlichen Verbindungen im Holz enthalten sein könnte.

Wegen seiner genetischen Beziehungen zur Adipinsäure wird das Cyklopentanon auch Adipinketon genannt. Es wird ferner in ziemlich guter Ausbeute bei langsamer Destillation von Adipinsäure in einer Kohlendioxydatmosphäre erhalten (Aschan[1]); dabei findet folgende Umsetzung statt:

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.CO.OH \\ | \\ CH_2.CH_2.CO.OH \end{matrix} = H_2O + CO_2 + \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \quad \diagdown \\ CH_2.CH_2 \quad \diagup \end{matrix} CO.$$

Ferner entsteht Cyklopentanon nach dem Verfahren 8c (S. 412) sowie bei der trockenen Destillation des bernsteinsauren Calciums, wohl dadurch, daß der intermediär entstehende Rest der Bernsteinsäure, $CH_2 . CH_2 . CO_2H$, sich zunächst zu Adipinsäure, $(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$, verdoppelt. Auch durch Behandlung des Dibromids des Vinylcyklopropans mit Wasser und Bleioxyd entsteht Cyklopentanon[2]), ein interessantes Beispiel für die Erweiterung des Dreirings zu dem Fünfringe.

Das Cyklopentanon ist ein angenehm, pfefferminzartig riechendes, leicht flüssiges Öl, welches bei 130 bis 130,5° siedet und das spez. Gew. $D_4^{21.5} = 0{,}9416$ besitzt. Die Natriumbisulfitverbindung kristallisiert in Blättchen. Mit Hydroxylamin entsteht das Oxim, $C_5H_8:NOH$; es bildet aus Petroläther glasglänzende, spröde Prismen, welche bei 56,5° schmelzen und bei 196° sieden.

Mit zwei Molen von Aldehyden der Benzolreihe kondensiert sich das Cyklopentanon bei Gegenwart von Alkalien zu gut kristallisierten, gelben Verbindungen, welche in folgender Weise entstehen (Vorländer und Hobohm[3]):

$$\begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ | \quad | \\ | \quad CO \\ | \\ CH_2—CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CHO.R \\ \\ \\ CHO.R \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2—C:CH.R \\ | \quad | \\ | \quad CO \\ | \\ CH_2—C:CH.R \end{matrix} + 2H_2O.$$

Nach Mentzel[4]) eignet sich dieses Verhalten des Cyklopentanons gut zum Nachweis von aromatischen Aldehyden, sogar vorteilhafter als die Oxim- und Hydrazonprobe, da aliphatische Aldehyde sowie Ketone davon nicht beeinflußt werden.

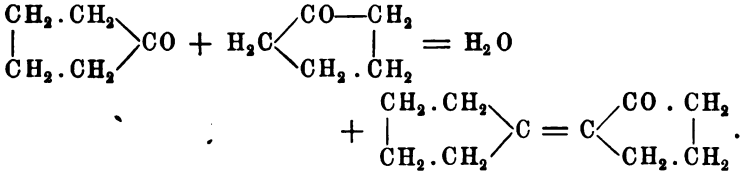
---

[1]) Privatmitteilung. — [2]) Gustavson und Bulatow, Journ. prakt. Chem. [2] 56, 93 (1897). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1836 (1896). — [4]) Ibid. 36, 1499 (1903).

Außer der oben erwähnten charakteristischen Dibenzalverbindung sei hier nur erwähnt das

Difuralcyklopentanon, $C_5H_4(CH.C_4H_3O)_2$, ein mit dem Pyroxanthin identischer Körper, welchen Scanlan, Apjohn und Gregory[1]) vor längerer Zeit durch Behandlung von rohem Holzgeist mit Kalk oder Alkalilauge darstellten. Vorländer und Hobohm erhielten die Verbindung leicht durch Einwirkung von Furfurol auf Cyklopentanon. Sie kristallisiert aus Alkohol in orangegelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 163° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv violettblauer, in mäßig konzentrierter mit fuchsinroter Farbe auf.

Bei der Darstellung von Cyklopentanon aus Adipinsäure beobachteten Wislicenus und Hentzschel[2]) die Bildung eines hochsiedenden Öles von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$, das sie als ein Kondensationsprodukt zweier Moleküle Cyklopentanon auffaßten. Gemäß späteren Untersuchungen findet die Reaktion in folgender Art statt:

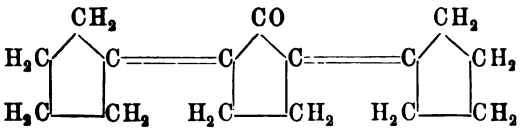


Wallach[3]) stellte die Verbindung durch Einwirkung von Natriumäthylat oder Salzsäure auf Cyklopentanon dar und nannte sie Bicyklopentenpentanon. Sie stellt ein farbloses und beinahe geruchloses Öl dar, welches bei 253 bis 254° fast ohne Zersetzung siedet (unter 12 mm bei 117 bis 119° ohne Zersetzung). Das Oxim, $C_{10}H_{14}:NOH$, kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 123 bis 124°.

Nebenbei entsteht bei der Kondensation, nach der Gleichung

$$3\,C_5H_8O = C_{15}H_{20}O + 2\,H_2O,$$

das Tricyklodipentenpentanon von der wahrscheinlichen Struktur



Es geht unter 12 mm Druck bei 190° über und kristallisiert aus Methylalkohol in hellgelben Kristallen vom Schmelzp. 76 bis 77°. Es bildet kein Oxim, wahrscheinlich weil die Ketogruppe zwischen zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen liegt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **21**, 143 (1837); Journ. prakt. Chem. **13**, 70 (1838); vgl. Schweitzer, ibid. **44**, 129 (1848). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 312 (1893). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2963 (1896); Chem. Centralbl. **1897**, I, 321.

$$C_{20}H_{20} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.CH—CH.CO_2H \\ | \quad | \\ HO_2C.CH—CH.CO_2H \end{matrix}.$$

Die Säure kristallisiert aus Äther in Nadeln, die bei 184° unter Aufschäumen schmelzen.

3. Gruppe des Cyklopentans oder Pentamethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe.

Cyklopentan oder Pentamethylen, C_5H_{10}, wurde von Wislicenus und Hentschel[1]) durch Umwandlung des Cyklopentanons in Cyklopentanol und Jodcyklopentan, sowie Reduktion des letzteren erhalten (vgl. S. 391). Es ist eine leichte Flüssigkeit, welche bei 50,25 bis 50,75° siedet und das spez. Gew. $D^{20.5}_4 = 0{,}7506$ zeigt. Das Cyklopentan ist gegen eine Mischung von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure indifferent. Brom wird nicht addiert; eine Einwirkung findet erst bei höherer Temperatur statt, und dabei werden nur Substitutionsprodukte erzeugt.

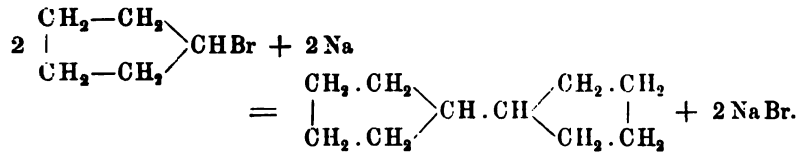
Nach Feststellung der physikalischen Konstanten der synthetisch dargestellten Verbindung wurde das Cyklopentan in dem kaukasischen Erdöl von Markownikow[2]), später von Young[3]) in dem amerikanischen Petroleumäther aufgefunden. Alle naphtenreichen kaukasischen Petroleumsorten enthalten das Cyklopentan nicht[4]). Der von Markownikow isolierte Kohlenwasserstoff, welcher den Siedepunkt 50 bis 51° und das spez. Gew. $D^{20.5}_{20.5} = 0{,}751$ zeigte, wurde mit dem synthetischen in der Weise identifiziert, daß das durch Nitrieren erhaltene sekundäre Nitroprodukt, $C_5H_9.NO_2$, durch Reduktion in das Amin, $C_5H_9.NH_2$, übergeführt wurde. Das Benzoylderivat dieses Amins, $C_5H_9.NH.C_7H_5O$, zeigte denselben Schmelzpunkt wie die Benzoylverbindung aus dem synthetisch erhaltenen Aminocyklopentan. Fernerhin ergab der Kohlenwasserstoff aus dem Petroläther bei der Oxydation Glutarsäure:

$$H_2C\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} + 5\,O = H_2C\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ \\ CH_2.CO_2H \end{matrix} + H_2O.$$

Ein komplizierteres Derivat des Cyklopentans bildet das von Meiser[5]) durch Einwirkung von Natrium auf das Bromcyklopentan dargestellte Dipentamethenyl, $C_{10}H_{18}$, welches nach folgender Gleichung gebildet wird:

---

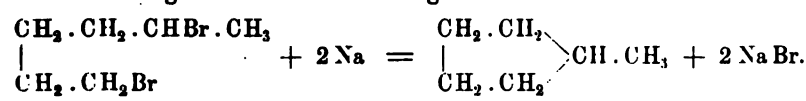
[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 327 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 974 (1897). — [3]) Journ. Chem. Soc. **73**, 906 (1898). — [4]) Aschan, Ann. Chem. Pharm. **324**, 2 (1902). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2054 (1899).



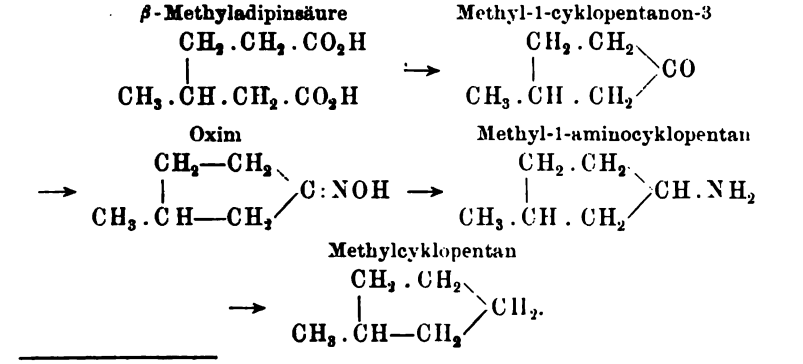
Es stellt ein dünnes, farbloses, angenehm riechendes Öl vom Siedep. 189 bis 191° dar.

Methylcyklopentan, $C_5H_9 . CH_3$, ist wegen seines reichlichen Vorkommens im kaukasischen Petroläther das am leichtesten zugängliche Glied der Cyklopentanreihe. Zuerst wurde die Verbindung, allerdings in unreinem Zustande, durch Hydrierung von Benzol mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor, von Wreden[1]) dargestellt und als „Hexahydrobenzol" bezeichnet. Die Reaktion findet unter Umlagerung des Kernes statt (vgl. hierüber S. 106 und 237).

Synthetisch wurde das Methylcyklopentan zuerst von Perkin jun.[2]) durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung des 1,5-Dibromhexans in Gegenwart von Toluol dargestellt:



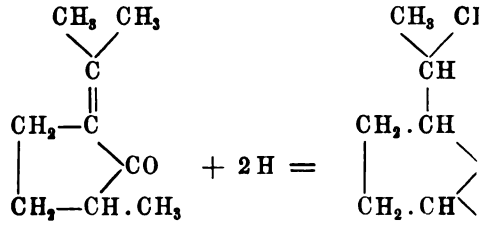
Ferner führte Markownikow[3]) die Synthese des Methylcyklopentans aus dem aus der β-Methyladipinsäure dargestellten Methylcyklopentanon nach der Methode 2c (S. 391) aus. Das Keton wurde teils in den Alkohol übergeführt und dieser direkt mit Jodwasserstoffsäure reduziert oder zuerst in das Jodid und dieses mittels des Zinkkupferpaares in den Kohlenwasserstoff übergeführt, teils in das Amin verwandelt, in welchem die Aminogruppe durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 250 bis 260° gegen Wasserstoff ersetzt wurde; die letztere Art der Umwandlung findet durch folgende Übergänge statt:



[1]) Ann. Chem. Pharm. **187**, 163 (1877). — [2]) Journ. Chem. Soc. 53, 213 (1888). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 214 (1899); Chem. Centralbl. **1899**, I, 1211.

das Semicarbazon bei 188°. Das Keton bildet
benzalverbindung, $C_8H_{12}(:CH.C_6H_5)O$, deren S
34° liegt.

Mit diesen Ketonen homolog ist das Dihydroc
Methyl-1-isopropyl-3-cyklopentanon-2, C_9H_{16}
Reduktion von Campherphoron entsteht (Semmler[1])

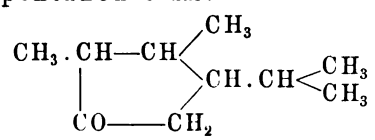


Es siedet bei 184 bis 185°; das spez. Gewicht be
Oxim schmilzt bei ca. 79°, das Semicarbazon bei

Das Dihydropulegenon, $C_9H_{16}O$, ist mit
camphoron identisch (vgl. weiter unter Pulegen).
bis 185° und zeigt das spez. Gew. 0,8875 bei 20°.
:NOH, schmilzt bei 77 bis 78°, das Semicarbazo
.CO.NH_2, bei 193 bis 195° (Wallach[2]).

Ein höheres Homologe stellt ferner das von P
Crossley[3]) gewonnene Dihydrocamphoketon ode
1,1,2,4-cyklopentanon-3 dar, welches durch Schme
säure mit Kali entsteht. Es riecht nach Pfefferminz u
bis 181°. Das Semicarbazon, C_9H_{16}:N.NH.CO.
Pulver, schmilzt bei 202 bis 203°.

Das Thujamenthon, $C_{10}H_{18}O$, stellt das Dim
propyl-3-cyklopentanon-5 dar:



Das aus Thujon durch Behandlung mit Schwefel
damit isomere Isothujon, $C_{10}H_{16}O$, gibt bei der Redu
dären Alkohol Thujamenthol, $C_{10}H_{19}.OH$, woraus bei
Chromsäure das Thujamenthon resultiert (Wallach
bei 208 bis 209°, sein spez. Gewicht beträgt bei 20°

Das Oxim, $C_{10}H_{18}$:NOH, kristallisiert aus ve
alkohol in Prismen vom Schmelzp. 95 bis 96°. Ein

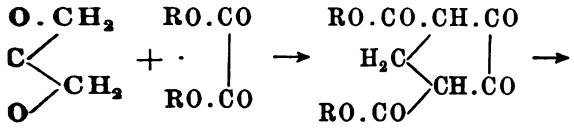
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1022 (1902). — [2])
327, 125 (1903). — [3]) Journ. chem. Soc. **73**, 26 (1898). —
chem. Ges. **28**, 1955 (1895); Ann. Chem. Pharm. **286**, 10
(1902).

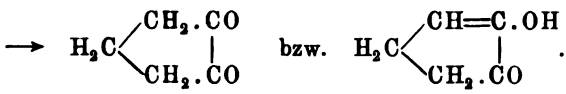
immer bei seiner Bildung. Das Semicarbazon, $C_{10}H_{18}:N.NH_2$, schmilzt bei 179°.

b) Diketone.

lopentandion-1, 2 oder 1, 2-Diketopentamethylen, L.) bzw. Cyklopenten-1-on-3-ol-2 (Formel II.), $C_5H_6O_2$, m Dieckmann[1]) durch Verseifen des aus Oxalsäureester und reester entstehenden Diketopentamethylenesters erhalten:

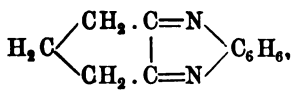


I. II.

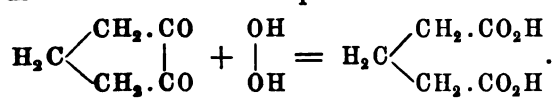


schmilzt bei 55° und geht unter 20 mm Druck bei 105° über. Cyklopentadion-1, 2 im Gegensatz zu anderen α-Diketonen farbkommt ihm wohl die tautomere Oxyketoformel II. zu. Demhend ist es in Wasser leicht löslich, die Lösung rötet Lackmus t mit Ferrichlorid violette Färbung. Mit Phenylisocyanat ent-Phenylurethan, $C_5H_5O.O.CO.NH.C_6H_5$, vom Schmelzp. 122°, zoylchlorid der Ester, $C_5H_5O.O.CO.C_6H_5$ (Schmelzp. 72

Diketon wird es dagegen charakterisiert durch das Dioxim, $OH)_2$, das bei ca. 210° schmilzt (ein Monoxim ist nicht dar-), durch das Osazon, $C_5H_6(N.NH.C_6H_5)_2$ (Schmelzp. 146°), urch ein Phenazin:



den Schmelzp. 102 bis 103° zeigt. Auch die zur Glutarsäure le Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in sodaalkalischer Lösung für die Diketonnatur des Körpers:



urch Einwirkung von Chlor entsteht das Chlor-3-cyklonon-1, 2, $C_5H_5ClO_2$, welches bei 137° schmilzt[2]). Brom bildet

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1470 (1897); 35, 3201 (1902); Ann. Pharm. 317, 27 (1901). — [2]) Vgl. Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. , 1261 (1889).

ähnlich das Brom-3-cyklopentandion-1,2 Schmelzp. 155°.

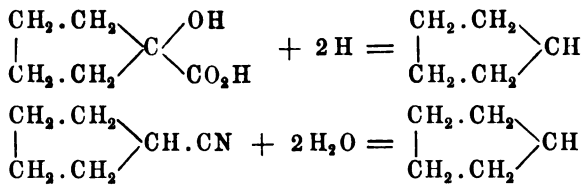
Ein Dioxyderivat des Cyklopentandions-1,2 li in dem von Hantzsch[1]) dargestellten, in freiem Z setzlichen Dioxydiketopentamethylen, $C_5H_6O_4$,

Verschiedene halogensubstituierte Triketode pentans sind außerdem von Hantzsch und seinen Sch worden.

7. Carbonsäuren.

a) Monocarbonsäuren.

Cyklopentancarbonsäure, $C_5H_9.CO_2H$, v J. Wislicenus und Gärtner[3]) durch Reduktion ih sowie durch Verseifen des Nitriles dargestellt:



Die erste Reaktion wurde durch Erhitzen mit J ($D = 1{,}7$) bei 190 bis 200° bewirkt; dabei entsteh pentancarbonsäure, welche vermittelst Natriumamalg pentancarbonsäure verwandelt wird. Ferner entsteh Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Cyklopentandi

Die Cyklopentancarbonsäure ist ein farbloses, siedendes und bei −7° erstarrendes Öl, welches m flüchtig und gegen Kaliumpermanganat beständig ist

Das Calciumsalz, $(C_6H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$, Verdunsten der wässerigen Lösung in langen, strahlig bei 100° wasserfrei werden.

Das Silbersalz, $C_6H_9O_2.Ag$, fällt als weißer aus heißem Wasser in silberglänzenden, ziemlich Schüppchen kristallisiert.

Das Nitril der Säure, $C_5H_9.CN$, aus dem J Kaliumcyanid erhalten, ist eine bei 170 bis 171° sied

Oxy-1-cyklopentancarbonsäure, $C_5H_3(OH$

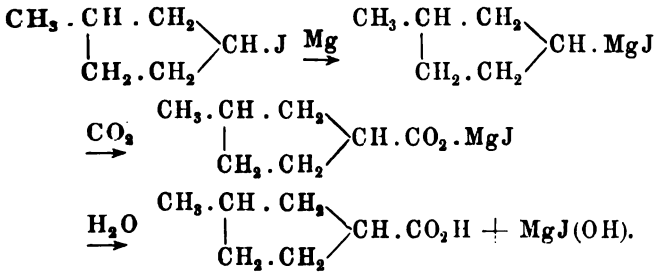
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2792 (1887); **21**, 24 Nef, Journ. prakt. Chemie [2] **42**, 181 (1890); Landol chem. Ges. **25**, 848 (1892); Dieckmann, ibid. **35**, 3203 (Kaserer, Monatsh. Chem. **23**, 573 (1902). — [2]) Ber. d. **21**, 2421 (1888); **22**, 2841 (1889); **25**, 827, 842 (1892). Pharm. **275**, 333 (1893). — [4]) Haworth und Perkin ju chem. Ges. **26**, 2246 (1893); Staud, ibid. **27**, 1228 (1894)

ist in Wasser leicht lösliche farblose Nädelchen vom Schmelzp. 103°, ohne oberhalb des Schmelzpunktes unzersetzt sublimieren. Das Calciumsalz, $(C_6H_9O_3)_2Ca + 6H_2O$, kristallisiert in Nadeln, das Zinksalz, $(C_6H_9O_3)_2Zn + 2H_2O$, kristallisiert in glänzenden Schüppchen und ist in Wasser nur wenig löslich.

Die isomere β-Oxy- oder Oxy-2-cyklopentancarbonsäure-1, $C_5H_8(OH).CO_2H$, bildet sich durch Reduktion von β-Ketopentamethylencarbonsäureäthylester. Der zunächst entstehende Äthylester, $C_5H_8(OH).CO.OC_2H_5$, ist ein unter 12 mm Druck bei 110 bis 111° siedendes Öl, woraus die freie Säure durch Verseifen erhalten wird. Letztere bildet ein in Wasser leicht lösliches, dickes Öl dar[1]).

Methyl-1-cyklopentancarbonsäure-2, $CH_3.C_5H_8.CO_2H$, erhielten Colman und Perkin[2]) durch Kohlendioxydabspaltung aus Methyl-1-cyklopentandicarbonsäure-2, 2 in Form eines äußerst unangenehm nach Valeriansäure riechenden, bei 219 bis 219,5° siedenden Öles.

Methyl-1-cyklopentancarbonsäure-3, $CH_3.C_5H_8.CO_2H$, welche zuerst von Euler[3]) durch Kohlendioxydabspaltung aus der entsprechenden Methyl-1-cyklopentandicarbonsäure-3, 3 erhalten, welche bei der Einwirkung von Methyl-2-dibrom-1, 4-butan auf Dimethylmalonsäureester entsteht, bei 140 bis 142° schmilzt und beim Erhitzen Kohlendioxyd abspaltet. In größerer Menge stellte sie Markownikowsky[4]) durch Einwirkung von metallischem Magnesium und Kohlendioxyd auf Methyl-1-jod-3-cyklopentan dar:



Da diese Säure aus aktivem Material stammte, so war sie optisch inaktiv: $[\alpha]_D = -5{,}89°$. Sie siedet bei 15 mm Druck bei 115 bis 116° und besitzt scharfen Fettsäuregeruch.

Das Chlorid, $CH_3.C_5H_8.COCl$, ist ein bei 173 bis 175° siedendes Öl, welches mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit in das Amid, $CH_3.C_5H_8.CO.NH_2$, übergeht. Letzteres kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 149 bis 150°.

Das Calciumsalz der inaktiven Säure, $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$,

[1]) Dieckmann, Ann. Chem. Pharm. 317, 64 (1901); Groeneveld, Inaug.-Diss., München 1900. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 741 (1888). [3]) Ibid. 28, 2952 (1895). — [4]) Ibid. 35, 2690 (1902).

kristallisiert aus Wasser in langen, strahlig verwac Prismen (Euler).

Mit den beiden letzteren Säuren isomer ist die essigsäure, $C_5H_9 . CH_2 . CO_2H$, welche bei der Kohle aus Cyklopentanmalonsäure, $C_5H_9 . CH(CO_2H)_2$, ent Sie destilliert unter 26 mm Druck bei 139 bis 140° Silbersalz, $C_7H_{11}O_2 . Ag$, ist in heißem Wasser und kristallisiert daraus in feinen Nadeln. Der Äth 191 bis 192° und riecht nach Buttersäureester.

Die Cyklopentanol-1-essigsäure ist bisher ester, $C_5H_3(OH) . CH_2 . CO_2C_2H_5$, erhalten worden, bis 107° unter 11 mm Druck siedet[2]). Derselbe entst sation von Cyklopentanon mit Bromessigester in Ge

$$\begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ | \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO + Br . CH_2 CO_2 C_2 H_5 + Zn + H$$

$$= \begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ | \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ CH_2 . CO_2 C_2 H \end{matrix}$$

Dimethyl-1, 3-cyklopentancarbonsäuren- säuren-1, 1. Durch Einwirkung von 2, 5-Dibromhex malonsäureester erhielt J. Wislicenus[3]) in Gemeins Schramm und Mohr die Ester zweier 1, 3-Din dicarbonsäuren-1, 2, welche durch Abspaltung von Ko 1, 3-Dimethyl-cyklopentan-2-monocarbonsä Sie wurden von Wislicenus als 2, 5-Dimethylcyklo säuren bezeichnet. Diese Säuren stellen (vgl. S. 351) durch Synthese darstellbaren Formen dar ($CH_3 = X$

1. $\frac{XYX}{\quad}$; 2. $\frac{X\ \ X}{Y}$; 3. $\frac{XY}{X}$; 4. $\frac{\ }{X}$

Eine von denselben (3 + 4) muß spaltbar sein, inaktiv. Vergleicht man die obigen Konfigurationsf für die beiden Dicarbonsäuren, von welchen nur zwe existieren können, nämlich I., unspaltbar, und II + bar ist:

I. $\frac{XYX}{Y}$; II. $\frac{XY}{YX}$; III. $\frac{YX}{XY}$

so ersieht man, daß von I. zwei Monocarbonsäuren, entstehen können, je nachdem das untere oder obere fernt wird; aus der racemischen Säure II + III gela nur zu einer inaktiven (racemischen) Säure (3 + 4).

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1996 (1896). — [2]) russ. phys.-chem. Ges. 34, 17 (1902); Chem. Centralbl. [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2565 (1901).

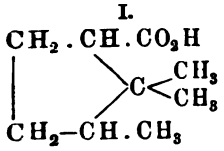
Die eine der Dicarbonsäuren (Schmp. 192 bis 194°) lieferte nun [illegible]er Tat zwei Monocarbonsäuren von Schmp. 75 bis 77° bzw. von [illegible]is 30°. Ersterer kommt daher die Konfiguration I. zu, und die [illegible]ltenen Monocarbonsäuren haben die Konfigurationsformeln 1 und 2, [illegible]sie enthalten die beiden Methylgruppen auf der einen Seite der [illegible]bene. Sie mögen als α- und β-Säure bezeichnet werden, da man [illegible]weiß, welche von ihnen der Formel 1 bzw. 2 entspricht. Die [illegible]re (Schmp. 75 bis 77°) ist in organischen Solventien sowie Wasser [illegible]rer löslich als die bei 26 bis 30° schmelzende β-Säure. Erstere [illegible]ter auch von Ssolonina[1]) durch Einwirkung von 2,5-Dibrom-[illegible]auf Natracetessigester und Säurespaltung des Produktes erhalten [illegible].

Die zweite Dicarbonsäure (Schmp. 204 bis 205°) entspricht der [illegible]guration II. + III., und die daraus bei der Kohlendioxydabspaltung [illegible]rgehende einzige Monocarbonsäure hat die Konfiguration 3 + 4. [illegible]kristallisiert aus Petroläther in sechsseitigen, bei 49 bis 50° [illegible]lzenden Tafeln.

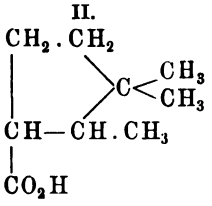
[illegible]ethylierte Cyklopentanmonocarbonsäuren, welche mit Camphersäure verwandt sind.

Von der Dihydro-α-campholytsäure (I.)[2]) und der Dihydro-[illegible]uronolsäure (II.) (vgl. S. 560 und 562):

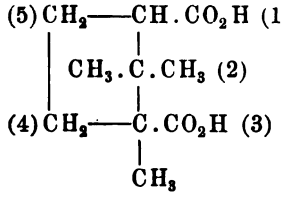
I.



II.

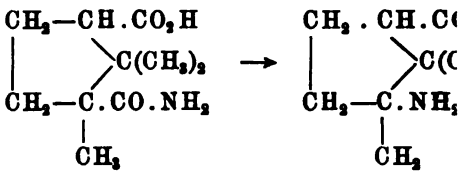


[illegible]sich folgende Derivate her, deren Bezeichnung aus nachstehendem [illegible]a für die Camphersäure, woraus sie erhältlich sind, hervorgeht:



Aminodihydrocampholytsäure oder Amino-3-trimethyl-[illegible]3-cyklopentancarbonsäure-1, $C_3H_{14}<^{NH_2}_{CO_2H}$, stellte Noyes[3]) [illegible]h Einwirkung von Brom und Alkali auf β-Campheraminsäure dar:

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1209 (1904); Chem. Centralbl. 1905, [illegible]2. — [2]) Noyes, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2327 (1896). — [illegible]eric. chem. Journ. **16**, 500 (1894); Chem. Centralbl. 1895, I, 51.



Das Hydrochlorid der Säure, $C_9H_{17}O_2N.HCl$, bis 262° unter Zersetzung. Durch Destillation mi innere Anhydrid der Säure, $C_8H_{14}\langle{NH \atop CO}$ erhalten, artige Kristalle vom Schmelzpunkt 188 bis 189° und 285 bis 287° bildet. Bei der Einwirkung von salpe teils die ungesättigte α-Campholytsäure:

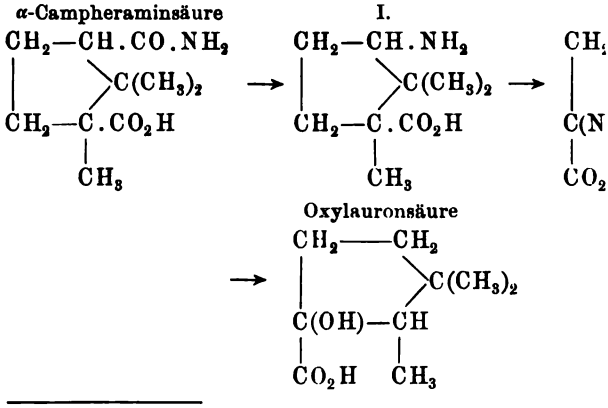
$$C_8H_{14}\langle{NH_2 \atop CO_2H} + HO.NO = C_9H_{12}.CO_2H +$$

gebildet, teils entsteht die entsprechende Oxysäure[1]):

Oxydihydrocampholytsäure oder Oxy-3-t cyklopentancarbonsäure-1, $(CH_3)_3C_5H_5\langle{OH \atop CO_2H}$, aus Wasser oder Essigäther in kleinen, bei 13 Kristallen ab.

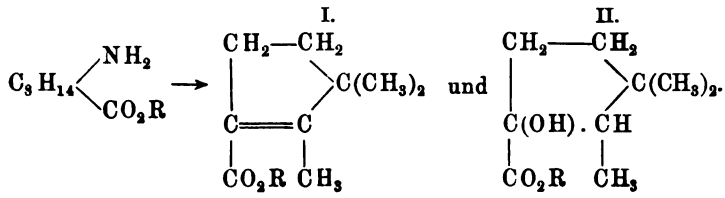
Ähnlich läßt sich durch Einwirkung von Brom α-Campheraminsäure eine Amino- und daraus eine Oxydi säure darstellen. Für die Aminosäure (Aminolauronsä aminolauronolsäure) kommt entweder die Formel I., o unter Umlagerung entstehende Oxylauronsäure (S. 21 Formel II. in Betracht. Weil die Aminosäure ein i bildet (vgl. S. 500), erscheint die Formel I. wahrschei

α-Campheraminsäure I.



[1]) Noyes, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 547 (1895).

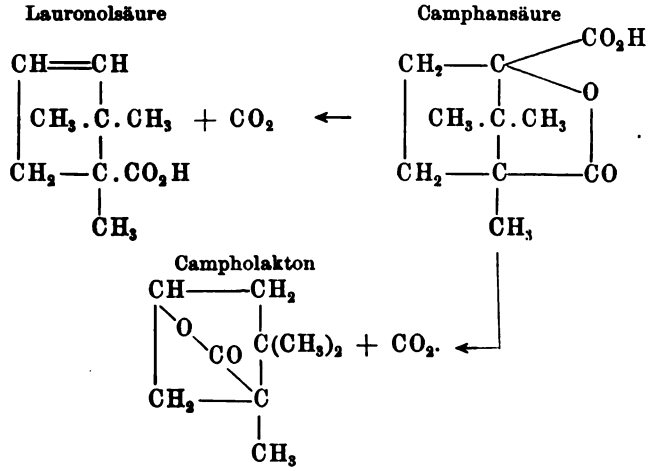
Aus dem Äthylester der Aminosäure, $(CH_3)_3C_5H_5(NH_2).CO_2R$, entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure der Ester der Isolauronolsäure (I.) und der Ester der Oxylauronsäure (II.) oder Oxy-4-trimethyl-2,2,3-cyklopentancarbonsäure-4:



Von einigen Trimethylcyklopentanolcarbonsäuren, $(CH_3)_3C_5H_5(OH).CO_2H$, welche als γ-Oxycarbonsäuren wenig oder gar nicht beständig und daher in Form ihrer Laktone besser bekannt sind, leiten sich folgende Verbindungen ab, die aus Derivaten der Campher-säure erhältlich und daher dieser Verbindung nahe verwandt sind.

Trimethyl-2,2,3-cyklopentanol-5-carbonsäure-3 oder Campholaktonsäure, $C_8H_{14}(OH).CO_2H$, entsteht aus ihrem Lakton, dem Campholakton, durch Kochen mit Natronlauge oder Barytwasser und vorsichtigem Ansäuern bei 0°. Sie kristallisiert aus Wasser in Prismen vom Schmp. 144 bis 145°. Durch Destillation im Vakuum oder Erwärmen mit einigen Tropfen Salzsäure geht sie wieder in ihr Lakton über (Tiemann und Tigges[1]).

Campholakton, $C_9H_{14}O_2$, wurde von Fittig und Woringer[2]) durch Destillation von Camphansäure erhalten, welche dabei unter Kohlendioxydabspaltung teils in Lauronolsäure, teils in Campholakton übergeht:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 2946 (1900). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 227, 10 (1885).

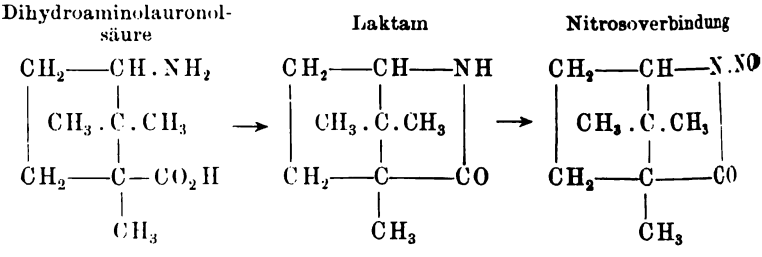
Ferner geht die Lauronolsäure beim Stehen oder beim Kochen mit verdünnten Säuren, wie die $\beta\gamma$-ungesättigten Carbonsäuren der aliphatischen Reihe, in Campholakton über. Umgekehrt führen es verdünnte Säuren teilweise in Lauronolsäure über. Bredt[1]), welcher die Konstitution der letzteren feststellte, gab dem Lakton die Bezeichnung Isobihydrolaurolakton.

Campholakton kristallisiert in Prismen vom Schmp. 50° und Siedepunkt 235 bis 240°, welche einen zugleich an Campher und Menthol erinnernden Geruch haben.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Lauronolsäure entsteht das Nitrocampholakton[2]), $C_9H_{13}(NO_2)O_2$, eine sehr beständige Verbindung, welche bei 171° schmilzt. Zinn und Salzsäure führen es in das entsprechende Aminocampholakton, $C_9H_{13}(NH_2)O_2$, über (Schryver); letzteres schmilzt bei 66°. Brom wirkt auf Lauronolsäure ein unter Bildung von Bromcampholakton, $C_9H_{13}BrO_2$, vom Schmelzp. 187°[3]).

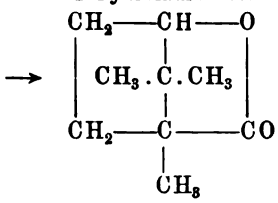
ψ-Campholakton, $C_9H_{14}O_2$, nannten Lees und Perkin[4]) eine Verbindung von nicht einheitlicher Natur, welche bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäure in Chloroformlösung erhalten wurde. Es ist ölig, siedet bei 163 bis 164° unter 50 mm Druck und geht beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in 1, 3, 4-Xylylsäure über. Die dem Lakton entsprechenden zwei Oxysäuren, $C_9H_{16}O_3$, stellen ziemlich wahrscheinlich Oxyhexahydroxylylsäuren dar und werden daher in der Cyklohexanreihe behandelt.

Bihydrolaurolakton, $C_9H_{14}O_2$, ist ebenfalls mit Campholakton isomer; Schmp. 32°. Es entsteht aus dem inneren Anhydrid, dem Laktam der Dihydroaminolauronolsäure, über die daraus entstehende Nitrosoverbindung, durch Kochen mit Kalilauge (Bredt, Houben und Levy[1]):

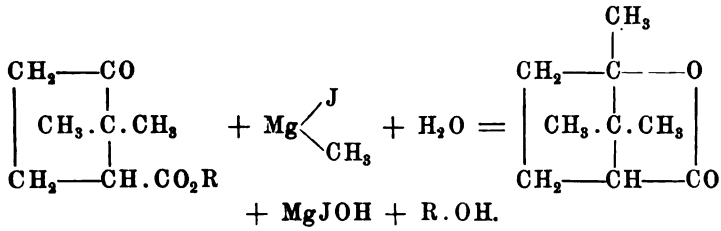


[1]) Bredt, Houben und Levy, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1286 (1902). — [2]) Reyher, Dissertation, Leipzig 1891; Schryver, Journ. Chem. Soc. 73, 559 (1898); Collinson und Perkin jun., Proc. chem. Soc. 1898, 111. — [3]) Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 3505 (1894); Tiemann und Tigges, ibid. 33, 2947 (1900). — [4]) Journ. Chem. Soc. 79, 331 (1901).

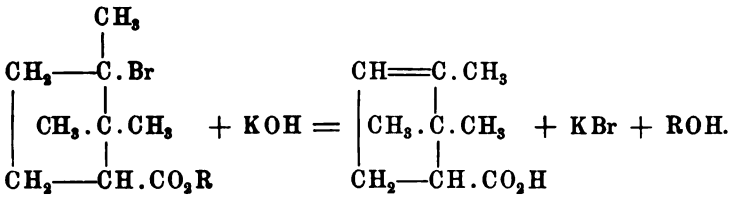
Bihydrolaurolakton



Mit den obigen Laktonen isomer ist ferner das Isocampholakton, $C_9H_{14}O_2$, welches Perkin jun. und Thorpe[1]) durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Dimethyl-2, 2-cyklopentanoncarbonsäureester erhalten haben:

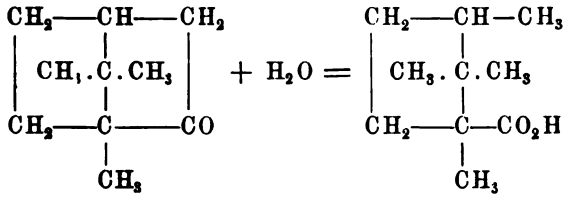


Es ist ein stark pfefferminzartig riechendes Öl vom Siedepunkt 155 bis 157° (Druck 50°). Durch Einwirkung von Phosphortribromid und Eingießen des Produktes in Alkohol bildet sich Trimethyl-1, 2, 2-brom-1-cyklopentancarbonsäureester-3; letzterer wird bei der Behandlung mit alkoholischem Kali in α-Campholytsäure (S. 217) übergeführt:



Diese Umwandlungen bezeichnen also eine Synthese der α-Campholytsäure.

Campholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$, stellt die Tetramethyl-1, 2, 2, 3-cyklopentancarbonsäure-3 dar. Sie entsteht durch Einwirkung von Basen oder Alkalialkoholaten auf Campher:



[1]) Proc. chem. Soc. 19, 61 (1903).

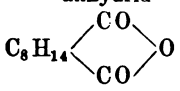
Die Säure wurde zuerst von Delalande[1]) durch Leiten von Campherdampf über erhitzten Kalikalk bei 300 bis 400° erhalten. Berthelot[2]) erhielt sie, neben Borneol, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Campher:

$$C_{10}H_{16}O + KOH = C_{10}H_{17}O_2K.$$

Am besten entsteht Campholsäure durch Eintragen von Kalium oder Natrium in eine Lösung des Camphers in Xylol und Erhitzen des Produktes[3]). Das dabei entstehende Bornylat bewirkt dann die Aufspaltung des Campherringes. Guerbet[4]), welcher die Säure genau untersuchte, wandte hierzu Natrium an; sie wird am besten nach seinem Verfahren[5]) dargestellt.

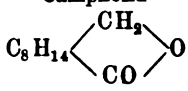
Daß der Campholsäure die obige Konstitution zukommt, wurde von Haller und Blanc[6]) durch ihre Synthese aus dem Campholid bewiesen, welches durch folgende Zwischenstufen in sie übergeht:

Camphersäureanhydrid



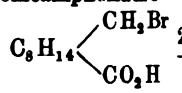
$+ 4\,H \rightarrow$

Campholid



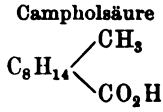
$+ HBr \rightarrow$

Bromcampholsäure



$+ 2\,H \rightarrow$

Campholsäure



Campholsäure ist in kaltem Wasser kaum löslich und scheidet sich aus verdünntem Alkohol in langen, spröden Prismen, aus Ätheralkohol in Blättchen aus, welche in alkoholischer Lösung das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +\,48°\,9'$ zeigen (Haller und Blanc). Sie schmilzt bei 105 bis 106° (Montgolfier[7]), sublimiert leicht und ist mit Wasserdampf flüchtig. Salpetersäure oxydiert sie zu Camphersäure und Camphoronsäure. Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht das ungesättigte Campholen (S. 221):

$$C_{10}H_{18}O_2 = C_9H_{16} + CH_2O_2.$$

Die zunächst gebildete Ameisensäure geht durch die Hitze in Kohlendioxyd bzw. Carbonat über.

Das Chlorid, $C_9H_{17}.COCl$, eine ölige Flüssigkeit, siedet bei 219 bis 220° und wird weder durch Wasser, noch durch alkoholisches Kali (?) verseift.

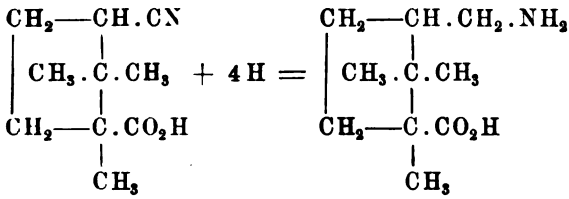
Das Anhydrid, $(C_9H_{17}.CO)_2O$, vermittelst Essigsäureanhydrid dargestellt, kristallisiert aus Äther in großen Kristallen vom Schmelzp. 56°, die bei 209 bis 210° unter 20 mm Druck sieden.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **38**, 337 (1841). — [2]) Ibid. **112**, 364 (1859). — [3]) Malin, ibid. **145**, 201 (1868); Kachler, ibid. **162**, 259 (1872). — [4]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 419, 426, 610 (1894); Chem. Centralbl. **1892**, II, 328. — [5]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 426 (1894). — [6]) Compt. rend. **130**, 376 (1900). — [7]) Ann. chim. phys. [5] **14**, 99 (1878).

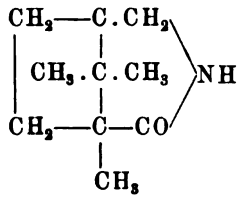
s Amid, $C_9H_{17}.CO.NH_2$, schmilzt bei 79 bis 80° (Errera[1]), enylhydrazid, $C_9H_{17}.CO.NH.NH.C_6H_5$, bei 171°.
s Nitril, $C_9H_{17}.CN$, ist eine campherähnliche Substanz, welche bis 73° schmilzt und bei 217 bis 219° siedet.
lgende Ester der Campholsäure sind von Guerbet dargestellt :

	Siedepunkt
hylester, $C_9H_{17}.CO.OCH_3$	208°
ylester, $C_9H_{17}.CO.OC_2H_5$	220°
ropylester, $C_9H_{17}.CO.OC_3H_7$ . . .	228°
utylester, $C_9H_{17}.CO.OC_4H_9$ . . .	250°
lester, $C_9H_{17}.CO.CO.OC_5H_{11}$ . . .	263—265°
nylester, $C_9H_{17}.CO.OC_6H_5$	405°; Schmelzp. 20°

minocampholsäure, $C_9H_{16}(NH_2).CO_2H$, erhielten Oddo und rdi[2]) durch Reduktion der β-Camphernitrilsäure mit Natrium kohol:



s Hydrochlorid der Säure schmilzt bei 268 bis 270° und dabei Chlorwasserstoff und Wasser ab, unter Bildung des entnden, bei 228° bis 230° schmelzenden Laktams:



den Rückständen der Campholsäuredarstellung findet sich eine Säure, $C_{10}H_{18}O_2$, welche von dem Entdecker Guerbet[3]) pholsäure genannt wurde. Sie ist eine viel stärkere ein- Säure wie die Campholsäure und zeigt sich, wie diese, gegen esättigt. Die Isocampholsäure ist eine ölige, nach Valerianechende Flüssigkeit, welche unter 65 mm Druck bei 180 bis ter gewöhnlichem Druck bei 256 bis 257° unter teilweiser Zersiedet; $[\alpha]_D = +24°38'$.

---

azz. chim. ital. **22**, I, 205 (1892); Chem. Centralbl. **1892**, I, 989. — Centralbl. **1896**, II, 355. — [3]) Compt. rend. **119**, 278 (1894); Bull. l. [3] **13**, 769 (1895).

Die Ester der Isocampholsäure sieden sämtlich hö
Campholsäure, z. B. Methylester, $C_9H_{17}.CO.OCH_3$, b
Äthylester, $C_9H_{17}.CO.OC_2H_5$, bei 228 bis 229°.

Das Amid, $C_9H_{17}.CO.NH_2$, schmilzt bei 116° heißem Wasser silberglänzende Schüppchen.

Da eine Säure von der Struktur der Campholsäure aktiven Formen (CH_3 = X; CO_2H = Y):

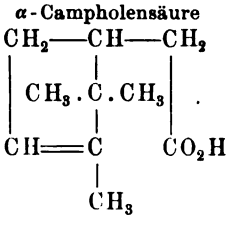
$$\underbrace{1.\ \frac{XXX}{XY};\quad 2.\ \frac{XXX}{YX};}\qquad \underbrace{3.\ \frac{XXY}{XX};\quad 4.}$$

auftreten kann, so könnte die Isomerie der Camphol campholsäure, welche beide aktiv und gesättigt sind, beruhen. Die beiden Säuren würden dann die Formei stellen, während die Formen 2. und 4. aus links- Car sein müßten.

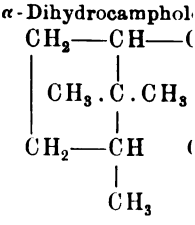
Mahla und Tiemann[1]) halten indes die Isoca der unten erwähnten α-Dihydrocampholensäure für ide

Mit den Campholsäuren isomer sind die Dihydr säuren, $C_{10}H_{18}O_2$, welche sich von den beiden C $C_{10}H_{16}O_2$ (siehe diese und S. 221), durch einen Zu Atomen Wasserstoff herleiten:

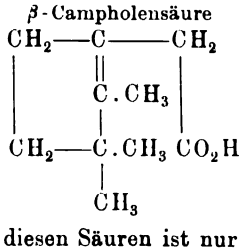
α-Campholensäure



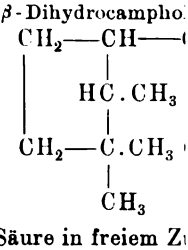
α-Dihydrocamphol



β-Campholensäure



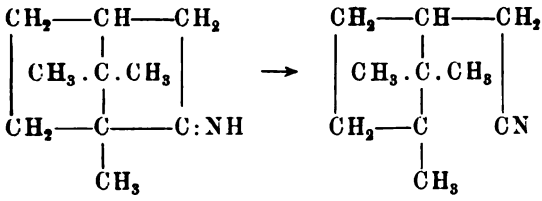
β-Dihydrocampho



Von diesen Säuren ist nur die α-Säure in freiem Z aber es sind Derivate von beiden dargestellt worden.

α-Dihydrocampholensäure, $C_{10}H_{18}O_2$, wel unserer Nomenklatur Trimethyl-2,2,3-cyklopenta ist, entsteht durch Verseifen des bei 225 bis 228° sieden Nitriles, $C_3H_{15}.CH_2.CN$, welches bei der Umlagerun imins beim Erhitzen resultiert (Mahla und Tiemann)

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1932 (1900).

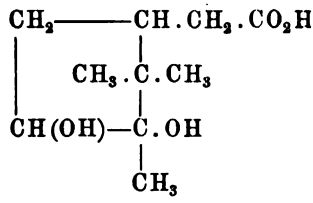


Die Säure siedet unter 22 mm Druck bei 160° und läßt sich dann bei gewöhnlichem Druck bei 258° unzersetzt überdestillieren. Sie ist ölig und mit Wasserdampf flüchtig; das spezifische Gewicht beträgt 1,005, die Drehung im 10 cm-Rohr + 28° 26′. Brom wirkt in Chloroformlösung erst nach längerer Zeit auf die Säure ein. Dagegen reagiert sie in alkalische Lösung mit Kaliumpermanganat ziemlich leicht. Als Produkt entsteht eine Oxysäure, $C_8H_{15}(OH).CH_2.CO_2H$, welche aus Wasser in schiefen rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 175° kristallisiert. Auch Salpetersäure wird Dihydrocampholensäure zu Isocamphoronsäure oxydiert.

Das Amid der Dihydrocampholensäure, $C_8H_{15}.CH_2.CO.NH_2$, kristallisiert aus Essigester in Blättchen, welche bei 143° schmelzen.

Der Diäthylester, $C_8H_{15}.CH_2.CO.OC_2H_5$, ist ein Öl von obstartigem Geruch, das bei 230° siedet.

α-Dioxydihydrocampholensäure, $C_{10}H_{18}O_4$, von der Konstitution



wurde zuerst von Wallach[1]) durch Oxydation von α-Campholensäure mit Kaliumpermanganat dargestellt und später von Tiemann und Semmler[2]) genauer untersucht. Sie kristallisiert aus Chloroform oder Wasser in Nadeln, welche bei 144° schmelzen; $[\alpha]_D = + 58° 2'$. Bei weiterer Oxydation liefert sie Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure und αα-Dimethyltricarballylsäure (S. 219).

Folgende Verbindungen leiten sich von der β-Dihydrocampholensäure ab.

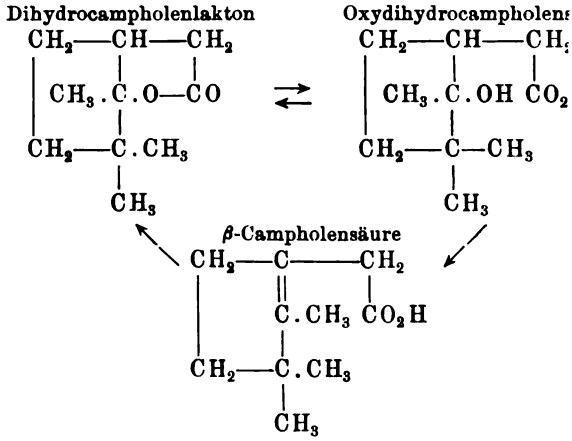
Oxydihydrocampholensäure, $C_{10}H_{18}O_3$, entsteht nach Tiemann[3]) durch Auflösen ihres unten beschriebenen Laktons, des Dihydrocampholenlaktons, in heißer Alkalilauge. Die Säure ist in

[1]) Ann. Chem. Pharm. **269**, 338 (1892). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 529, 3014 (1896). — [3]) Ibid. **28**, 1084 (1895).

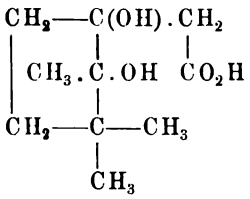
Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich und
105°. Sie wird beim Erhitzen oder bei Berührung mit üb
Säuren in Dihydrocampholenlakton verwandelt.

Dihydrocampholenlakton, $C_{10}H_{16}O_2$, ist außerdem
α- wie aus β-Campholensäure erhalten worden, wenn man
wasserstoffsäure oder anderen starken Säuren erhitzt. F
255°, geht aber dabei teilweise in β-Campholensäure über.

Die Oxydihydrocampholensäure und ihr Lakton, welc
aktiv sind und daher zu der Reihe der β-Campholensäu
(S. 221), stehen zu letzterer in folgender Beziehung:



β-Dioxydihydrocampholensäure, $C_{10}H_{18}O_4$,
Oxydationsprodukt der β-Campholensäure vermittelst Kali
nat in alkalischer Lösung (Tiemann[2]). Sie hat daher die



und kristallisiert aus heißem Wasser oder siedendem
glänzenden, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 146°, welc
sublimieren. Durch Chromsäure oder Kaliumpermanga
weiter zu α-Dimethylglutarsäure und as-Dimethylbernsteins

Anhang: Naphtensäuren.

Carbonsäuren, $C_nH_{2n-2}O_2$, welche sich von gesättigter
Kohlenwasserstoffen herleiten, kommen auch in dem E

[1]) Vgl. Bredt, Ann. Chem. Pharm. 314, 393 (1901).
deutsch. chem. Ges. 30, 247 (1897).

Naphtensäuren genannt. Sie bleiben bei der Reinigung der
e mit Natron in der Lauge aufgelöst. Da ihre Zusammen-
mit mit einer gewissen Polymethylenreihe nicht bestimmt nach-
worden ist, da aber unter denselben Repräsentanten der
tanreihe vorhanden zu sein scheinen, so werden sie an dieser
handelt.

htensäuren entstehen auch künstlich durch Einwirkung von
die Erdöldestillate in Gegenwart von Alkalien[1]), und zwar
ese Oxydation besonders bei höherer Temperatur leicht statt.
Natronseifen der Naphtensäuren sind verhältnismäßig schwer
n Wasser und auch nur bis zu einem gewissen Grade in
ssigen verdünnten Alkalien. Die Abfallaugen der Mineralöl-
ion stellen in der Regel trübe, dünne Emulsionen dar, aus denen
n Stehen ein Teil der Seifen flocken- oder breiartig abscheidet[2]).
Natronseifen der Naphtensäuren lösen Kohlenwasserstoffe und
differente Substanzen aus den Erdöldestillaten auf. Die beim
n der Abfallaugen mit verdünnten Säuren abgeschiedenen
aphtensäuren enthalten daher nicht unerhebliche Mengen von
ndifferenten Stoffen aufgelöst. Zur Abscheidung der Haupt-
derselben wird die rohe Säure, welche eine ölige, unangenehm
rakteristisch riechende Flüssigkeit darstellt, in wenig ver-
(2 bis 4 proz.) Natronlauge gelöst und die trübe Flüssigkeit
Erwärmung geklärt. Die indifferenten Bestandteile sammeln
der Flüssigkeit und können abgehoben werden. Doch bleibt
ein Teil in der Lösung und geht wieder beim Ansäuern mit in
reschicht über. Um die so gereinigte Rohsäure zu klären, er-
an sie samt der Lösung eine halbe Stunde lang auf 80 bis 90°,
ten unter Einblasen von Wasserdampf. Man erhält so eine gold-
s dunkelgelb gefärbte Rohsäure, welche ihren unbehaglichen
beibehalten hat. Da die Naphtensäuren selbst, mit Ausnahme
xa- und Heptanaphtencarbonsäure, $C_6H_{12}.CO_2H$ und C_7H_{13}
, keinen eigentlich üblen Geruch besitzen, die Rohsäure aber
ach dem Abdestillieren dieser Säuren im Vakuum ihren früheren
beibehält, so darf man annehmen, daß dieser von beigemengten
nbekannten Substanzen herrührt. Falls es gelingen würde, diese
fernen, so hätte man in den Naphtensäuren ein vorzügliches
al zur Darstellung von Schmierseifen im großen. Die Lösungen
tronsalze schäumen nämlich stark und waschen gut, erteilen aber
sche den eigentümlichen unangenehmen Geruch der ungereinigten
Versuche, die übelriechenden Substanzen zu entfernen, haben
keinen Erfolg gehabt. Weder durch Erhitzen mit kleinen Mengen

---

[1]) Schaal, D. R.-P. Nr. 32705; vgl. Schestopal, Chem. Centralbl. I, 454; Zaloziecki, Zeitschr. angew. Chem. 1891, 416. — [2]) Wischin, Naphtene (1901), S. 28.

konzentrierter Salpetersäure, konzentrierter Schwef
Säuren in Gegenwart von chromsauren und perman
mit Chlorkalk und anderen oxydierenden Substanzen
völlig erreichen [1]). Trotz des Geruches soll das roh
einem gewissen, kleineren Prozentsatze als Ersatz f
geringeren Handelsmarken von Schmierseifen Verwe

Die rohe Naphtensäure spaltet beim Erhitzen
200° übersteigenden Temperatur Kohlendioxyd un
liefert Kohlenwasserstoffe und andere indifferente St
daher im freien Zustande durch Destillation nicht in
spalten. Zur Abscheidung der einzelnen Säuren fü
in die Methylester über und unterzieht diese ei
Destillation [2]).

Die Esterifizierung der Naphtensäuren ist eine le
Operation. Man löst die rohe Säure in der anderth
Menge Methylalkohol und leitet einen Strom getrock
stoffes ein. Die Lösung erhitzt sich stark, und nach e
Stunden trennt sich die Lösung in zwei Schichten, ei
und eine obere, welche die Ester enthält. Man erhi
der Umsetzung noch einige Stunden im siedenden
die obere Schicht ab, wäscht sie mit verdünnter
Wasser und trocknet unter Erwärmen mit Chlorcalc
tionierung des Gemenges lassen sich die einzelnen C
trennen, doch ist dies schon für die niedrigen Ho
zeitraubende Operation, welche noch dadurch lästig
besonders aber die der beiden niederen Säuren, i
einen sehr anhaftenden, Valeriansäureester-artigen C

Die aus den Esterfraktionen durch Verseifung
Kali leicht zu erhaltenden freien Säuren destilliere
Siedepunkt 300° übersteigt, nunmehr ohne Zersetzun
Luftdruck. Sie sind ölige, gegen Brom, alkalische K
lösung, sowie andere Agenzien sehr beständige K
Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}O_2$ besitzen, kann man s
säuren der Naphtene $C_nH_{2n-1}.CO_2H$ betrachten (Ma
Oglobin [3]). Dies wurde von Aschan [4]) in folgend
Er führte die sogenannte Oktonaphtensäure, $C_8H_{14}O$
dieses einerseits in das Nitril, $C_7H_{13}.CN$, anderer
$C_7H_{13}.NH_2$, über:

$$C_8H_{13}.ONH_2 = H_2O + C_7H_{13}.C$$
$$C_8H_{13}.ONH_2 + KOBr = C_7H_{13}.NH_2 +$$

---

[1]) Aschan, Privatmitteilung. — [2]) Aschan, B
Ges. 23, 867 (1890); 24, 1864, 2617, 2710 (1891); 25, 370
[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, 345 (1883); vgl. d
Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 1808 (1891). — [4]) loc. c

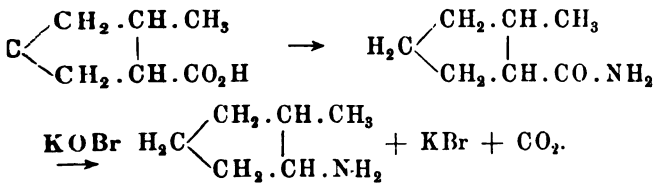
durch, sowie durch die leichte Veresterung der Säure mittels Alkohol und Chlorwasserstoff war bewiesen, daß die Säure eine Säure der Formel $C_7H_{13}.CO_2H$ und somit Heptanaphtencarbon- (betreffs der Bezeichnung für die Naphtene s. diese).

Es Aschan fernerhin gelang, die Säure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in das Oktonaphten des Petroleums wandeln:

$$C_7H_{13}.CO_2H + 6H = C_7H_{13}.CH_3,$$

die Natur der Naphtensäuren als Carboxylderivate der Naphtene erwiesen.

Über die Konstitution der einzelnen Naphtensäuren, insbesondere die Zahl der Kohlenstoffatome in ihrem ringförmigen Kern ist zurzeit Ungewißheit. Aus der Tatsache, daß die Hexahydrobenzoësäure des Erdöls mit der aus Benzoësäure dargestellten Hexahydrobenzoësäure (Cyklohexancarbonsäure) nicht identisch ist, darf man entnehmen, daß wenigstens einige Naphtensäuren den Sechsring enthalten; die wahrscheinlichste Annahme wäre dann die, daß in ihnen der Fünfring vorhanden wäre (Aschan). Durch Überführen das Amid und Oxydation des Amids nach Hofmann wurde von Markownikow[1]) ein Amin, $C_6H_{11}.NH_2$, erhalten, dessen physikalische Eigenschaften mit denen des in anderer Weise dargestellten 1-Methyl-1-amino-2-cyklopentans übereinstimmten. Die Säure wäre also tatsächlich den Fünfring zu enthalten. Ihr käme hiernach folgende Konstitution zu:



Wahrscheinlich kommen außerdem Monocarbonsäuren der Cyklohexanreihe unter den Naphtensäuren vor, da auch die sie begleitenden Kohlenwasserstoffe diesem Typus teilweise angehören[2]).

Die höher siedenden Naphtensäuren, wahrscheinlich schon von der Heptencarbonsäure, $C_7H_{13}.CO_2H$, an, sind keine chemisch reine Körper, ebensowenig wie die höheren Naphtenkohlenwasserstoffe (siehe). Mit der Zahl der Kohlenstoffatome wächst nämlich die Zahl der möglichen Isomeren ganz erheblich.

Zu der Bezeichnung der Naphtensäuren gingen Markownikow und Lobin von dem Kohlenstoffgehalt der Säuren aus, die Säure $C_9H_{16}O_2$ wurde deshalb Oktonaphtensäure, die Säure $C_9H_{16}O_2$ Nono-

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 241 (1899). Ann. Chem. Pharm. **309** (1899). — [2]) Vgl. Aschan, ibid. **324**, 19 (1902).

naphtensäure genannt usw. Nachdem Aschan d
der Säuren festgestellt hatte (vgl. oben), fand d
Nomenklatur Anwendung. Die Säure $C_7H_{12}O_2$ ode
danach als Hexanaphtencarbonsäure, die Säure C
. CO_2H als Heptanaphtencarbonsäure usw. bezeichn

Hexanaphtencarbonsäure oder Hepta
$C_6H_{11}.CO_2H$, kommt in der rohen Naphtensäure nu
vor und wurde daraus von Aschan[1]) isoliert. Sie
217° (Quecks. i. D.), erstarrt noch nicht bei — 10°
und alkalisches Kaliumpermanganat beständig.

Das Natriumsalz, $C_7H_{11}O_2Na$, ist zerfließ
kristallinisch und pulverisierbar.

Das Calciumsalz, $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 4H_2$
Vakuum in langen Nadeln. Beim Erhitzen der kal
scheidet sich das Salz in zähen Öltropfen ab, welch
Wasserbade fest und pulverig werden.

Das Baryumsalz, $(C_7H_{11}O_2)_2Ba$, wird bei
wässerigen Lösung in großen, glänzenden, wasser
geschieden, die beim Erkalten der Flüssigkeit zu
zerfließen, aber auf dem Wasserbade getrocknet wie

Das Silbersalz, $C_7H_{11}O_2.Ag$, ist ein käsig
löslicher Niederschlag.

Der Methylester, $C_7H_{11}O_2.CH_3$, ist ein le
fruchtähnlichem, aber zugleich ekelerregendem Ger
bis 167,5°.

Das Chlorid, $C_7H_{11}O.Cl$, siedet bei 167 bis

Das Amid, $C_7H_{11}O.NH_2$, kristallisiert aus W
glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 123,5°. W
(S. 509), stellte Markownikow[2]) aus dem Amid d
$C_6H_{11}.NH_2$,

$$C_6H_{11}.CO.NH_2 + O = C_6H_{11}.NH_2$$

dar, welches sich als mit dem Methyl-1-amino-2-cyl
zeigte. Daraus schließt er, daß die Hexanaphtenc
Struktur wie die Methyl-1-cyklopentancarbonsäure-2
Perkin jun. habe (S. 495) und daher mit ihr str
stereomer wäre.

Heptanaphtencarbonsäure, $C_7H_{13}.C$
naphtensäure wurde von Markownikow[3]) aus
siedenden Fraktion der rohen Säuren und von Asc

---

[1]) Commentationes variae in mem. act. CCL Ann. U
I, 6, S. 32. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 871 (1890)
phys.-chem. Ges. **31**, 241 (1899). Ann. Chem. Pharm.
[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **18**, 156 (1886); **25**, 646 (

186,5 bis 189,5° kochenden Methylesterfraktion isoliert. Sie siedet bei 237 bis 239°, ist dickflüssig und zeigt das spez. Gew. $D_{18}^{18} = 0{,}9820$. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor geht sie in Oktonaphten über:

$$C_7H_{13}.CO_2H + 6H = C_7H_{13}.CH_3 + 2H_2O,$$

wodurch die Zusammengehörigkeit der Naphtensäuren mit den Naphtenen bewiesen wurde (siehe oben). Das Amid, $C_7H_{13}.CO.NH_2$, schmilzt bei 133°.

Oktonaphtencarbonsäure, $C_8H_{15}.CO_2H$, oder Nonanaphtensäure, aus der bei 211 bis 213° siedenden Methylesterfraktion isoliert, siedet bei 251 bis 253° und besitzt das spez. Gew. $D_{20}^{20} = 0{,}9795$[1]). Aus dem bei 206 bis 208° siedenden Chlorid, $C_8H_{15}.CO.Cl$, entsteht das Amid, $C_8H_{15}.CO.NH_2$, welches bei 128 bis 129° schmilzt.

Nononaphtencarbonsäure, $C_9H_{17}.CO_2H$, oder Dekanaphtensäure, deren Methylester bei 220 bis 225° siedet, ist außerdem durch das bei 101 bis 105° schmelzende Amid, $C_9H_{17}.CO.NH_2$, charakterisiert worden[2]).

Undekanaphtensäure, $C_{10}H_{19}.CO_2H$, ist die am ältesten bekannte Säure dieser Reihe. Sie wurde schon 1874 von Hell und Meidinger[3]) isoliert. Über die theoretische Wichtigkeit dieser Beobachtung vgl. S. 101 und 105. Der Äthylester, $C_{10}H_{19}.CO.OC_2H_5$, siedet bei 236 bis 240°.

Die höheren Naphtensäuren sind schwer zu charakterisieren, weshalb die Angaben verschiedener Autoren und sogar eines und desselben voneinander größere oder kleinere Abweichungen zeigen[2]). Unter denselben sei nur angeführt die Pentadekanaphtensäure, $C_{14}H_{27}.CO_2H$, welche von Krämer und Böttcher[4]) isoliert worden ist. Sie ist eine bei 300 bis 310° siedende Flüssigkeit, deren Methylester, $C_{15}H_{27}O_2.CH_3$, den Siedep. 280 bis 290° zeigt.

---

[1]) Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 2723 (1891); vgl. Markownikow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 19, 156 (1887). — [2]) loc. cit.; vgl. Markownikow und Oglobin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, 237, 307 (1883); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 1876 (1883). Eigentümlich ist der Mangel an Übereinstimmung in den Angaben über die Zusammensetzung der Säuren, welche Markownikow zu verschiedenen Zeiten aus höher siedenden Fraktionen der rohen Naphtensäuren isoliert hat. In der ersten Untersuchung vom Jahre 1883 wird angegeben, daß die Methylesterfraktionen 205 bis 210° und 226 bis 229° die Säuren $C_{11}H_{20}O_2$ bzw. $C_{12}H_{22}O_2$, während in der zweiten Abhandlung vom Jahre 1887 die Fraktionen 205 bis 215° und 225 bis 228° die Methylester der Säuren $C_9H_{16}O_2$ bzw. $C_{10}H_{18}O_2$ enthalten sollen. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 1217 (1874); 10, 451 (1877). Vgl. Markownikow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, 345 (1883); 18, 156 (1886); Zaloziecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 1808 (1891). — [4]) Ibid. 20, 598 (1887).

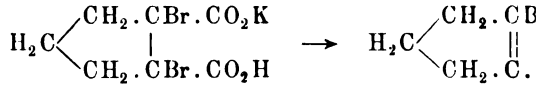
b) Dicarbonsäuren der Cyklopentanr

trans-Cyklopentandicarbonsäure-1,2, C_5H steht durch Verseifen des Cyklopentan-1,1,2,2-tetrac mit einer Mischung von Eisessig, konzentrierter Sc Wasser, sowie beim Erhitzen der cis-Säure mit konzent auf 180°. Sie schmilzt bei 160°. Bei halbstündigem K säureanhydrid geht sie in ein öliges Anhydrid übe Destillieren in das Anhydrid der cis-Säure verwandelt entsteht auch durch Erhitzen der trans-Säure mi auf 140° [1]).

cis-Cyklopentandicarbonsäure-1,2, $C_5H_8(C$ aus ihrem Anhydrid durch Hydrolyse und kristallisiert i vom Schmelzp. 142°. Sie ist in Wasser viel leichte trans-Säure.

Das Anhydrid, $C_5H_6(CO)_2O$, wird am besten dur Kochen der trans-Säure mit Essigsäureanhydrid oder der cis-Säure auf 160° erhalten. Es kristallisiert aus die bei 73° schmelzen.

Durch Einwirkung von Brom und rotem Phosp Säure wurden die α-ständigen Wasserstoffatome su gebildete Dibrom-1,2-cyklopentandicarbo $C_5H_6Br_2(CO_2H)_2$, kristallisiert aus rauchender Bromwa glänzenden, bei 183 bis 184° schmelzenden Kristallen, w Wasser leicht löslich sind. Alkoholisches Kali wirkt d Bildung von Brom-1-cyklopenten-1-carbonsäu punkt gegen 130°):



Wird der Methylester der Dibromsäure mit Kalium und das Produkt verseift, so werden die beiden Brom dung von Cyklopenten-1-dicarbonsäure-1,2 (abgespalten. Letztere liefert wieder mit Brom di dibromierte Säure (Haworth und Perkin [2]).

Auch die Cyklopentandicarbonsäure-1,3 wurde in zwei stereomeren Modifikationen dargestellt und Pospischill [3]). Wird die durch Einwirkung vo auf Dinatriumbutantetracarbonsäureester:

---

[1]) Perkin jun., Chem. News **69**, 252 (1894); Jour 978 (1894); vgl. ibid. **59**, 828 (1891); **61**, 706 (1892); K Journ. prakt. Chem. [2] **64**, 394 (1901); **68**, 153 (1903). – Soc. **65**, 980 (1894). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1

$$\begin{array}{l} H_2C{-}CNa(CO_2R)_2 \\ \quad | \\ H_2C{-}CNa(CO_2R)_2 \end{array} + CH_2J_2 \longrightarrow \begin{array}{l} H_2C{-}C(CO_2R)_2 \\ \quad | \quad >CH_2 \\ H_2C{-}C(CO_2R)_2 \end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} H_2C{-}C(CO_2H)_2 \\ \quad | \quad >CH_2 \\ H_2C{-}C(CO_2H)_2 \end{array}$$

haltene, bei 186 bis 188° schmelzende Cyklopentan-1,1,3,3-tetracarbonsäure, $C_9H_{10}O_8$, erhitzt, so entweicht Kohlendioxyd, und das Reduktionsprodukt gibt beim kurzen Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das aus Äther oder Essigester in Tafeln kristallisierende Anhydrid der cis-Cyklopentandicarbonsäure-1,3, welches bei 160 bis 161,5° schmilzt. Dieses geht beim Erwärmen mit Wasser in die cis-Cyklopentandicarbonsäure-1,3, $C_5H_8(CO_2H)_2$, über, welche aus heißem Wasser in glänzenden flachen Prismen vom Schmelzpunkt 120 bis 121,5° kristallisiert.

Der Methylester, $C_5H_8(CO_2CH_3)_2$, siedet unter 25 mm Druck bei 138 bis 138,5° und liefert beim Stehen mit Ammoniak das bei 224 bis 226° schmelzende Diamid, $C_5H_8(CO.NH_2)_2$. Durch Erhitzen entsteht das Imid, $C_5H_8(CO)_2NH$, welches aus heißem Wasser in sechsseitigen Tafeln oder Blättchen kristallisiert, die den Schmelzp. 154 bis 155° zeigen.

Beim Erhitzen für sich auf 180° wird aus der cis-Cyklopentandicarbonsäure-1,3 nur wenig von dem Anhydrid gebildet, indem sich die Säure hierbei, wie auch mit Wasser, auf dieselbe Temperatur erhitzt, teilweise in die

trans-Cyklopentandicarbonsäure-1,3 umlagert. Letztere wird von der cis-Säure durch Auflösen in Tetrachlorkohlenstoff, welcher diese bei 60 bis 65° nur spurenweise löst, getrennt. Die trans-Säure, deren Menge etwa die Hälfte der angewandten cis-Säure beträgt, kristallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff in flach prismatischen Kristallen, welche bei 87 bis 88,5° schmelzen. Längeres Kochen mit Acetanhydrid führt auch die trans-Säure, obwohl langsamer, in das Anhydrid der cis-Säure über.

Die beiden Cyklopentandicarbonsäuren-1,3, von denen die trans-Säure spaltbar sein muß, entsprechend dem Schema:

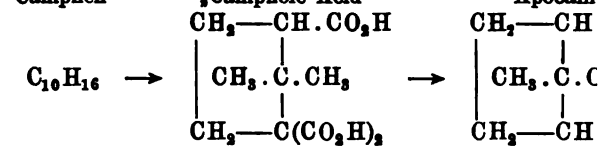
$$1.\ \frac{XX}{\quad};\quad \underbrace{2.\ \frac{X}{X};\quad 3.\ \frac{X}{X}}$$

cis-Säure — trans-Säure

stellen die Stammsubstanzen der Camphersäuren dar und beanspruchen deshalb viel Interesse. Wie andere ringsubstituierte Glutarsäuren überhaupt, schmilzt die cis-Säure höher als die trans-Säure, und das Anhydrid der cis-Säure zeigt einen viel höheren Schmelzpunkt als die Säure selbst (vgl. S. 377).

Apocamphersäure, $(CH_3)_2C_5H_6(CO_2H)_2$, s 2,2-cyklopentandicarbonsäure-1,3 dar. Sie wurde 1892 von **Marsh und Gardner**[1]) erhalten, und zw dioxydabspaltung von der **Camphoylsäure** („Ca welche die **Dimethyl-2,2-cyklopentantricarb** $(CH_3)_2C_5H_3(CO_2H)_3$, darstellt. Diese entsteht durc Camphen mit Salpetersäure und schmilzt bei 184 bi wandlung desselben in die Apocamphersäure, welche **Gardner Camphopyrsäure** genannt wurde, find Schema statt:

Camphen „Camphoic Acid" Apocam



Die Apocamphersäure entsteht ferner durch Oxydation des Bornylchlorids (Pinenhydrochlorids) mit Salpeter und **Cockburn**[2]), sowie bei der oxydativen Aufspal camphorons (**Wallach**[3]). Synthetisch wurde die von **Komppa**[4]) dargestellt (S. 209). Sie stellt dahe Homologe der Camphersäure dar.

cis-Apocamphersäure kristallisiert aus heißen matischen Nadeln vom Schmelzp. 203 bis 204°. $(CH_3)_2C_5H_6(CO)_2O$, welches durch Acetylchlorid sow der Säure für sich entsteht, kristallisiert aus Alkohol i bei 178 bis 179° schmelzen. Mit Anilin erhitzt, geht **säure**, $(CH_3)_2C_5H_6{<}^{CO.OH}_{CO.NH.C_6H_5}$, über, deren S 211° liegt.

Beim Destillieren der cis-Apocamphersäure geht Anhydrid über, teils wird sie in die **trans-Apocamp** wandelt, welche bei 190 bis 191° schmilzt. Letztere der synthetischen Darstellung zu entstehen. Aus fo ist ersichtlich, daß die cis-Apocamphersäure inaktiv trans-Säure in zwei aktiven Komponenten auftreten k $CO_2H = Y$):

$$1.\ \frac{YXY}{X};\qquad \underbrace{2.\ \frac{YX}{XY};\quad 3.\ \frac{XY}{YX}}.$$

cis-Säure — trans-Säure

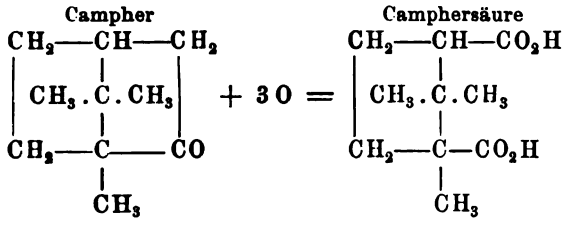
[1]) Journ. chem. Soc. **57**, 64 (1891); **59**, 648 (1892); [2]) Ibid. **73**, 278 (1898). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **300**, 317 (1901). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2472 (1901).

Durch Bromieren der Apocamphersäure hat Gardner[1]) zwei re Monobromapocamphersäuren, α-Bromapocamphersäure, $_8BrO_4$, vom Schmelzp. 167° und β-Bromapocamphersäure Schmelzp. 207 bis 208° erhalten, die anscheinend stereomer sind. re liefert ein bei 226 bis 227° schmelzendes Anhydrid, $C_9H_{11}BrO_3$, wird von Alkalien in eine α-Oxyapocamphersäure, $C_9H_{13}(OH)O_4$, andelt, welche bei 206 bis 207° schmilzt.

Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$.

Diese Säure gehört zu den am längsten bekannten Körpern der klischen Reihe. Kosegarten[2]) stellte sie 1785 zuerst dar, als er Campher durch wiederholte Behandlung mit Salpetersäure sein giston zu entziehen versuchte und beschrieb sie als eine Säure, be der Oxalsäure zwar ähnlich war, sich aber davon deutlich unter- d. Dörfurth erklärte später (1793) diese Verbindung als mit pfelsäure identisch, Buillon-Lagrange wies aber 1797 ihre stümlichkeit nach, und dies wurde von Bucholz (1809) bestätigt. Analysen von Malaguti, Liebig und Laurent[3]) wurde ihre mmensetzung festgestellt.

Nachdem die Konstitution des Camphers von Bredt festgestellt n war, läßt sich die Konstitution der Camphersäure, welche dar- durch Ringsprengung entsteht, durch folgendes Schema darstellen , den allgemeinen Teil S. 198 bis 209):



Die Camphersäure ist daher Trimethyl-2,2,3-cyklopentan- arbonsäure-1,3. Dieser Formel entsprechend, tritt sie nach ndem Schema ($CH_3 = X$; $CO_2H = Y$) in vier aktiven Formen (Aschan[4]), die alle dargestellt worden sind (vgl. S. 337 u. 365):

$$\underbrace{1.\ \frac{XXY}{XX};\quad 2.\ \frac{YXY}{XX};}_{\text{Camphersäuren}}\qquad \underbrace{3.\ \frac{YXX}{XY};\quad 4.\ \frac{XXY}{YX}.}_{\text{Isocamphersäuren}}$$

[1]) Proc. chem. Soc. 16, 46 (1900). — [2]) „Dissertatio die Camphora et s qui eam constituunt" (1785); Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch d. Chemie 2, 1170. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 22, 38, 50, 135 (1837). — d. deutsch. chem. Ges. 27, 2001 (1894); Acta Soc. scient. Fennicae, 47 ff. (1895); Ann. Chem. Pharm. 316, 209 ff. (1901).

Die durch Oxydation von d- und l-Campher entstel
säuren 1. und 2. stellen die cis-Formen dar und trete
schen Camphersäure zusammen. Die beiden Camp
teilweise durch Erhitzen ihrer Lösungen sowie in an
die Isocamphersäuren (3. und 4.) über und zwar liefe
säure nur eine ihr entsprechende Isocamphersäure. D
säuren, welche die trans-Formen darstellen, vereinige
der inaktiven Isocamphersäure (S. 375).

d-Camphersäure ist die von Kosegarten entdec
oben). Sie kristallisiert aus heißem Wasser in undeut
platten Prismen oder Blättchen, beim langsamen Ver
sättigten wässerigen Lösung an der Luft in glänzende
Rhomboëdern. Der Schmelzpunkt der reinen, aus de
gestellten Säure liegt bei 187°. Das Drehungsvermöge
suchungen von Hartmann[2]) von der Natur des L
ziemlich starkem Grade abhängig und beträgt bei 20°

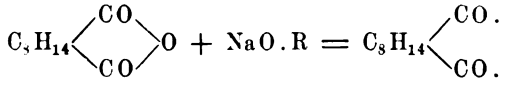
	in Essigsäure	in Aceton	in A
$[\alpha]_D$	+ 46,66	+ 50,81	+

Für absoluten Alkohol erhielt Aschan[3]) bei 16,5° u
$[\alpha]_j = + 49{,}7$. Die Löslichkeit in Wasser beträgt l
6,96 bzw. 8,05 Tle. in 100 Tln. Wasser[4]).

In betreff des allgemeinen Verhaltens der Cam
besondere gegen Oxydationsmittel, wird auf den
(S. 202 ff.) verwiesen.

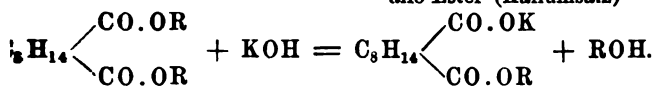
Als zweibasische Säure mit unsymmetrischer Stellu
gruppen bildet d-Camphersäure zwei Reihen von Este
Brühl und Braunschweig[5]), Walker[6]), sowie von
sucht worden sind. Die eine Reihe, welche ortho-
wird, entsteht durch Einwirkung von Chlorwasser
den Alkoholen aufgelöste Camphersäure, oder besser
tiver Ausbeute durch Erhitzen des Camphersäureanh
Alkoholen, bzw. durch Einwirkung von Natriumalko
Anhydrid:

ortho-Ester (Na

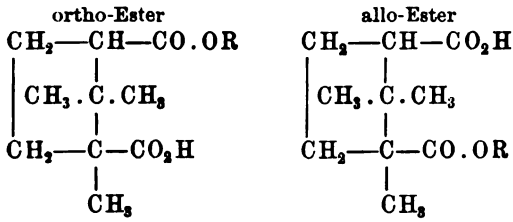


Die isomeren allo-Ester entstehen dagegen durch par
oder kurzes Kochen der neutralen Ester mit alkoholi
(Brühl und Braunschweig):

[1]) Vgl. Aschan, Ann. Chem. Pharm. **316**, 217 ff. — [2]
chem. Ges. **21**, 223 (1888). — [3]) loc. cit. — [4]) Jungfleis
110, 790 (1890). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 179
(1893). — [6]) Ibid. **26**, 600 (1893). — [7]) Compt. rend. **114**, 1



reh die Untersuchungen von Walker, Noyes, Blanc und a gezeigt worden ist (vgl. S. 198 und 222), daß das in den ortho-alkylierte Carboxyl, das der Methylengruppe des Camphers ent-nde Carboxyl $>CH.CO_2H$ ist, haben die sauren Ester die e Konstitution:



folgender Tabelle sind die Schmelz- und Siedepunkte einiger sowie neutraler Ester verzeichnet:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Druck bei mm
lethylester	77°	199°	15
thylester	85—86°	193°	15
thylester	47—48,5°[1])	216—219°	30
ylester	57°	207—208°	21
lester	flüssig	264°	738
ster	„	285—286°	750
lethyl-allo-äthylester . . .	„	278°	747
thyl-ortho-äthylester . . .	„	277°	746

Camphersäureanhydrid, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, wurde schon 1799 illon-Lagrange durch Erhitzen der Säure erhalten und später laguti und von Laurent näher untersucht. Es entsteht durch tung wasserentziehender Mittel, wie Phosphorpentachlorid (Ger- und Chiozza[2]), konzentrierter Schwefelsäure[3]), Essigsäure-d in Gegenwart von Natriumacetat[4]), sowie Acetylchlorid beim [5]) oder bei gewöhnlicher Temperatur[6]), auf die Camphersäure. ten stellt man es dar durch Erhitzen der Säure über den punkt unter Einleitung von Kohlendioxyd, bis kein Wasser ergeht, und Destillieren des Rückstandes[6]).

[1]) Hoogewerff und van Dorp, Chem. Centralbl. 1893, II, 75. — [2]) Chem. Pharm. 87, 294 (1853). — [3]) Walter, Ann. chim. phys. [3] — [4]) Maissen, Gazz. chim. Ital. 9, 286. — [5]) Anschütz, Ber. d. chem. Ges. 10, 1881 (1877). — [6]) Aschan, Acta Soc. scient. Fenn. 11, 183 (1895).

Das Camphersäureanhydrid kristallisiert aus All seidenglänzenden, gestreiften, rhombischen Nadeln, we 221° schmelzen. Es ist gegen Wasser sehr beständ etwas in kochendem Wasser auf und kristallisiert d kalten in gezackten Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist sublimiert beim Erhitzen an der Luft. Die Lösung i inaktiv, wogegen eine Benzollösung linksdrehend ist mit (bei $t = 18°$, $p = 4{,}476$ [1]). Durch Hydrolyse entsteh d-Camphersäure. Das Camphersäureanhydrid stellt d chemisch interessanten Fall dar, daß es in gewissen Lö aktiv auftreten kann, obwohl es asymmetrisch gebaut i

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf di lische Lösung des Camphersäureanhydrids entsteht Campholid, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>O$, welches als das Lakton d Oxycampholsäure aufzufassen ist. Es schmilzt b (Haller[2]).

Chlorid der d-Camphersäure, $C_{10}H_{14}O_2C$ wirkung von 2 Molen Phosphorpentachlorid auf die zunächst das Anhydrid, welches beim weiteren Erhitzen s bade in das Chlorid, eine ölige, nicht unzersetzt destill keit, verwandelt wird (Moitessier[3]). Wasser wirkt d sam ein; mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht Chlorwasserstoffentbindung quantitativ Camphersäurean

Als ringsubstituierte Glutarsäure vermag d-Campl ein Diamid und ein Imid, wie auch, der Unsymmetri halber, zwei Halbamide, die sogen. Campheraminsäuren,

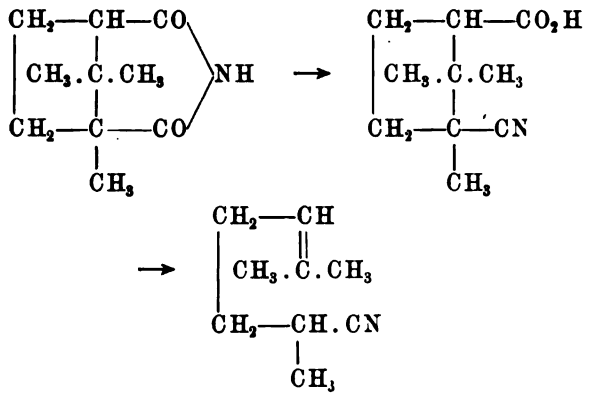
Das Diamid, $C_8H_{14}(CO.NH_2)_2$, wird als zähe Ma welche nach einiger Zeit erstarrt[3]). Rein wurde es durch Einwirkung von Ammoniak auf Camphenylmal Form glasglänzender, in Wasser leicht löslicher Prismen 192 bis 193° erhalten.

Das Imid der Camphersäure, $C_8H_{14}(CO)_2NH$, Berzelius[6]) beim Destillieren von Camphersäureanh Ammoniakstrome, wurde aber von ihm als das Diamic Laurent[7]) stellte es in unreinem Zustande durch D campheraminsaurem Ammonium dar. Später haben es

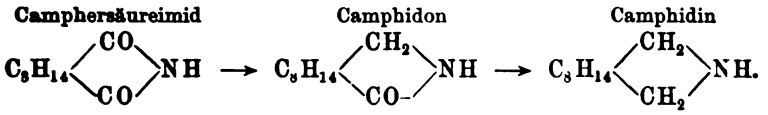
---

[1]) Aschan, loc. cit., S. 185; vgl. auch Montgolfier, [5] 14, 86: Marsh, Chem. News 60, 307 (1889); Hart deutsch. chem. Ges. 21, 223 (1888). — [2]) Compt. rend. 1 Bull. soc. chim. [3] 15, 7, 984 (1896). — [3]) Ann. Chem. P (1861). — [4]) Aschan, Privatmitteilung. — [5]) Ann. Chem. 1 (1890). — [6]) Fehling, Handwörterbuch 2, 380. — [7]) Ann 60, 326 (1846); Ballo, ibid. 197, 331 (1879).

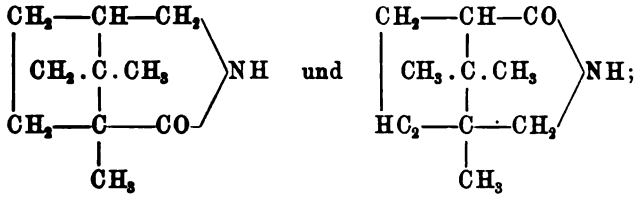
pherylmalonsäure mit Ammoniak, sowie Tafel und Eckstein[1]) ch Erhitzen von Camphersäureanhydrid bzw. Camphersäure mit holischem bzw. wässerigem Ammoniak auf 160 bzw. 180° erhalten. besten wird es nach Bredt und Wornast[2]) durch Destillation Camphersäure im Ammoniakstrome dargestellt. Es kristallisiert Ausspritzen einer heißen Eisessiglösung mit Wasser in langen eln, die bei 243 bis 244° schmelzen. Bei der trockenen Destillation Kalk wird es, wohl unter intermediärer Bildung von β-Campher-ilsäure, in Dimethylheptennitril verwandelt (Bredt und Wornast):



Bei der elektrolytischen Reduktion des Camphersäureimids erhielten Tafel und Eckstein[3]) unter successivem Ersatz des Carbonylsauerstoffs durch Wasserstoff drei Reduktionsprodukte, nämlich zwei Camphidone und das Camphidin:



Die beiden Camphidone, $C_{10}H_{17}NO$, sind wahrscheinlich strukturisomer im Sinne der Formeln



Danach müßte das eine mit dem Laktam der Aminocampholsäure (S. 503) identisch sein. Sie wurden durch Umkristallisation der Pikrate

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 3277 (1901). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 328, 338 (1903). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 3274 (1901).

getrennt, von denen das Pikrat des α-Camphidons in V das des β-Camphidons leichter löslich ist.

α-Camphidon destilliert bei 295° als bald erstar Es löst sich in viel Wasser und kristallisiert daraus in s Gebilden, welche linksdrehend sind: $[\alpha]_D = -37{,}2°$ in Der Schmelzpunkt liegt bei 230 bis 232°. Alkalien sp stoffhaltigen Ring nicht auf. Mit mehreren Salzen de sowie mit vielen Alkaloidreagenzien gibt α-Camphidon β-Verbindung, kristallinische Niederschläge.

β-Camphidon, $C_{10}H_{17}NO + H_2O$, kristallisiert Wasser, worin es leichter löslich ist als die β-Verbin Nadeln, welche entwässert bei 225° schmelzen. Es is mit $[\alpha]_D^{20} = +66{,}5°$ in 10proz. Benzollösung. Gegen bei höherer Temperatur, ist es beständig.

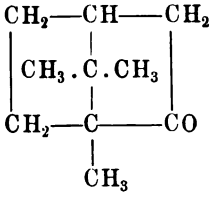
Camphidin, $C_{10}H_{19}N$, destilliert bei 209° und weiche Kristallmasse von eigentümlichem, an Camph Geruch. Der Schmelzpunkt liegt bei 186°. Es ist $[\alpha]_D^{20} = +23{,}90°$ in 10proz. Benzollösung. Die Däm Fichtenspan intensiv gelb.

Camphidin ist eine starke Base. Das Hydroch .HCl, ist eine in Wasser bzw. Alkohol leicht löslich Das Nitrat, $C_{10}H_{19}N.HNO_3$, bildet lange, bei 19 Nadeln.

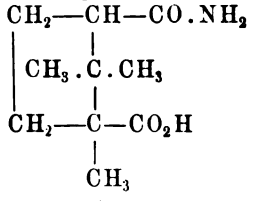
Die Acetylverbindung, $C_{10}H_{18}N.CO.CH_3$, de bis 291° und schmilzt zwischen 30 und 40°. Mit S sich Camphidin zu dem Phenylthioharnstoff, C_1 $.C_6H_5$, vom Schmelzp. 142 bis 145°.

Die beiden Campheraminsäuren, $C_8H_{14}(C$ werden als α- und β- bezeichnet, je nachdem sie das oder der Methylengruppe im Campher entsprechende halten (vgl. S. 198):

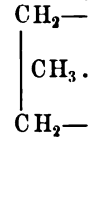
Campher



α-Campheraminsäure



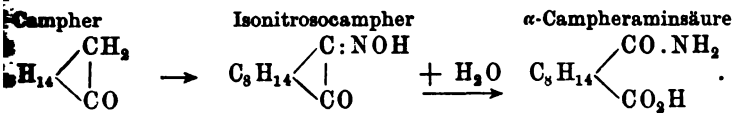
β-Cam



Die α-Campheraminsäure entsteht durch Sättig lischen Lösung von Camphersäureanhydrid mit Ammo Laurent[1]) fand. Später stellten sie Claisen und Ma

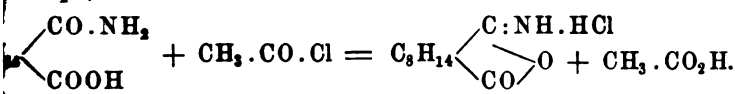
[1]) Ann. Chem. Pharm. 60, 326 (1846). — [2]) Ibid. 274,

...rmen von Isonitrosocampher mit rauchender Salzsäure dar, eine ...chtung von erheblicher theoretischer Wichtigkeit, weil dadurch ... nur die Struktur der Campheraminsäuren, sondern auch die einer ... Reihe von Camphersäureabkömmlingen festgestellt wurde ...[1]):



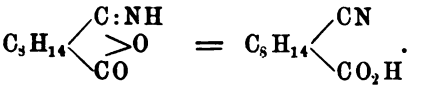
...Am besten wird die α-Campheraminsäure nach Auwers und ...ell[2]) durch Einwirkung von konzentriertem wässerigem Ammoniak ...amphersäureanhydrid dargestellt[3]). Sie kristallisiert aus Wasser ...lchen vom Schmelzp. 176 bis 177°. Beim Erhitzen verwandelt ...ch in Camphersäureimid.

...Durch Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid wird sie in das ...chlorid des α-Campherisoimids verwandelt (Hoogewerff und ...Dorp[3]):



...freie Base ist unbeständig; das Hydrochlorid wird schon durch Feuchtigkeit der Luft zu der ursprünglichen Campheraminsäure ...ert.

Wird das Hydrochlorid in starkes wässeriges Ammoniak eingegen, so wird das intermediär entstehende freie Isoimid zu der amphernitrilsäure (α-Cyanolauronsäure) umgelagert (Hoogeff und van Dorp):



Tiemann, Lemme und Kerschbaum[4]) stellten die α-Campher...säure direkt durch Kochen von Isonitrosocampher mit Acetanhydrid ... Die Säure bildet aus Wasser rhombische Prismen, die bei 151 ...152° schmelzen. Sie destilliert beim schnellen Erhitzen unverändert ..., wird aber durch längeres Kochen in Camphersäureimid über...führt.

β-Campheraminsäure, $C_8H_{14}(NH_2).CO_2H$, wurde gleichzeitig ...Hoogewerff und van Dorp[5]) und von Noyes[6]) entdeckt. Sie

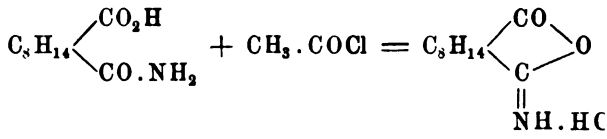
---

[1]) Vgl. Aschan, Die Konstitution des Camphers (Braunschweig 1903), ... — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1522 (1893). — [3]) Vgl. Hoogeff und van Dorp, Chem. Centralbl. **1896**, I, 156. — [4]) Ber. d. deutsch. ... Ges. **33**, 2955 (1900). — [5]) Chem. Centralbl. **1894**, I, 552; **1896**, I, 156. Amer. chem. Journ. **16**, 500 (1894).

entsteht durch Einwirkung von verdünnter Natronlau das Camphersäureimid auf dem Wasserbade und l Wasser in langgestreckten Blättern oder Prismen, w entwickelung bei 180 bis 181° schmelzen. Beim Erhi das Camphersäureimid über.

Wie Bredt und Wornast[1]) gezeigt haben, liefe β-Campheraminsäure, da sie intermediär in Campher gehen, bei der trockenen Destillation mit Kalk das nitril (vgl. oben).

Durch Einwirkung von Acetylchlorid geht die säure in das Hydrochlorid des β-Camphersäure



welches mit Ammoniak behandelt in β-Campher $C_8H_{14}(CN)(CO_2H)$, übergeführt wird. Letztere krist doppelbrechenden Lamellen vom Schmelzp. 109 bis 111 und van Dorp).

Auch eine Anzahl n-alkylierter Campheraminsäure letztgenannten Forschern dargestellt worden[2]).

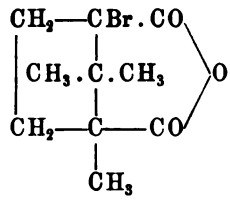
Unter den Substitutionsprodukten der d-Camp folgende erwähnt:

α-Chlorcamphersäureanhydrid, $C_{10}H_{13}ClO_3$, Einleitung von Chlor in das Gemisch von Camphers Phosphoroxychlorid, welches man aus 2 Molen Phos und 1 Mol Camphersäure erhält; wird das Produkt n wasser behandelt und das ölige Chlorid der Chlorcampher stehen gelassen, so erstarrt sie unter Bildung des Chl anhydrids. Es kristallisiert aus Chloroform in große Schmelzp. 234° und ist linksdrehend (Aschan[3]).

α-Bromcamphersäureanhydrid, $C_{10}H_{13}BrO_3$, Wreden[4]) bei der Einwirkung von Brom auf Camph und wird am besten durch Erhitzen eines Gemisches säurechlorid und Brom auf dem Wasserbade erhalten sich aus Chloroform in großen wasserhellen Prismen 216° schmelzen und linksdrehend sind. Es kommt ihm

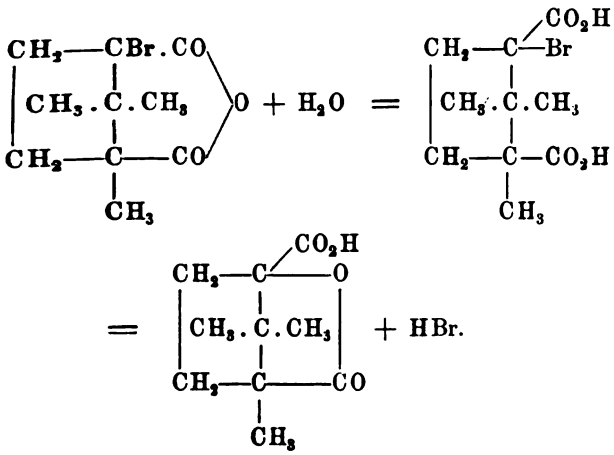
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **328**, 346 (1903). — [2]) Chem. I, 566; II, 74; **1894**, I, 552; **1896**, I, 155. — [3]) Acta Soc. **21** [5], 214; Chem. Centralbl. **1895**, II, 972. — [4]) An **163**, 330 (1872); Fittig und Woringer, ibid. **227**, 1 (1885). Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2116, 3305 (1894).



Die entsprechende Säure, α-Bromcamphersäure, $C_8H_{13}Br(CO_2H)_2$, wird beim Kochen des Anhydrids mit konzentrierter Salpetersäure erhalten. Sie kristallisiert aus einer Mischung von Chloroform und Äther in rhombischen Pyramiden, welche bei 195 bis 196° schmelzen [1]). Setzt man zur Hydrolyse alkalische Mittel an, so wird sie sogleich unter Bromwasserstoffabspaltung in ein Lakton, die Camphansäure (s. unten), übergeführt. Nebenbei, wie auch beim Kochen mit Soda bildet sich Lauronolsäure (Aschan [2]).

Die α-Oxycamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$, ist unbeständig und geht leicht selbst in ihr Lakton, die gewöhnliche oder d-Camphansäure, $C_{10}H_{14}O_4$, über. Diese entsteht daher beim Kochen des α-Bromcamphersäureanhydrids mit Wasser, Alkalikarbonaten oder Alkalien [3]), wobei Lauronolsäure (s. diese) nebenbei gebildet wird:



wird sie erhalten durch Einwirkung von Kaliumacetat (2 Mol.) in siedende Eisessiglösung des Bromcamphersäureanhydrids (1 Mol.), aus welcher eine Probe, nach Verdampfen des Eisessigs, in Wasser klar löst.

Kipping, Journ. Chem. Soc. **69**, 61 (1896). — [2]) Aschan, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **27**, 2116, 3305 (1894). — [3]) Kachler, Ann. Chem. **162**, 264 (1872); Wreden, ibid. **163**, 330 (1872); Fittig und Jager, ibid. **227**, 1 (1885). Reyher, Inaug.-Diss., Leipzig 1891; Rupe und Gaull, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1201 (1893); Auwers und Bell, ibid. **26**, 1526 (1893); Aschan, ibid. **27**, 2112, 3504 (1894).

Nach beendigter Einwirkung läßt man erkalten, filtri bromid ab und verdunstet den Eisessig auf dem W zurückbleibende Kaliumsalz der Camphansäure wird warmem Wasser aufgenommen. Beim Ansäuern fäl säure rein weiß aus; sie scheidet sich aus der heiße Wasserlösung rein ab (Aschan[1]).

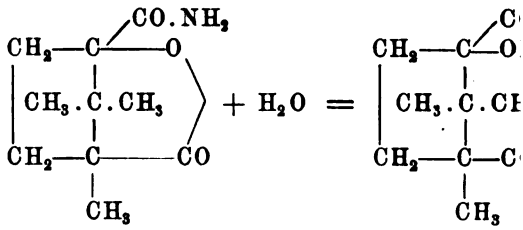
Die Camphansäure kristallisiert in langen, platte Nadeln, welche schon auf dem Wasserbade flüchtig sind. entwässerte Säure schmilzt bei 200 bis 201°. Bei Kohlensäurestrome liefert sie unter Kohlendioxydabsp säure und Campholen[2]):

$$C_{10}H_{14}O_4 \xrightarrow{-CO_2} C_8H_{15}.CO_2H \xrightarrow{-CO_2} C_8$$

Der Äthylester, $C_{10}H_{13}O_4.C_2H_5$, bildet sich be der Säure, beim Erhitzen von Bromcamphersäureanhyc auf 150° (Wreden), sowie beim Kochen der alkoholisc selben mit Kaliumcyanid (Auwers und Schnell[3]). aus Ligroin in flachen, glänzenden Nadeln vom Schmel

Das Amid, $C_{10}H_{13}O_4.NH_2$, bildet sich beim St camphersäureanhydrid oder des Äthylesters der Ca starkem Ammoniak, sowie durch Einleitung von A siedende Chloroformlösung desselben. Es bildet aus Kristalle, welche bei 208° schmelzen.

Beim kurzen Kochen des Amids mit verdünnter der Laktonring aufgespalten unter Bildung von Oxyc säure:



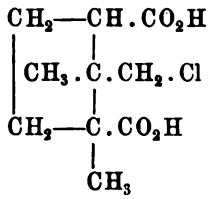
welche bei 155 bis 156° schmilzt und verhältnismäßig

Das Methylamid, $C_9H_{13}O_2.CO.NH.CH_3$, An $.CO.NHC_6H_5$, und Phenylhydrazid, $C_9H_{13}O_2.CO$ der Camphansäure schmelzen bei bzw. 133°, 126° und und Schnell).

π-Chlorcamphersäure, $C_{10}H_{15}ClO_4$, enthält, π-Campherderivate, das Chloratom in einer der beiden

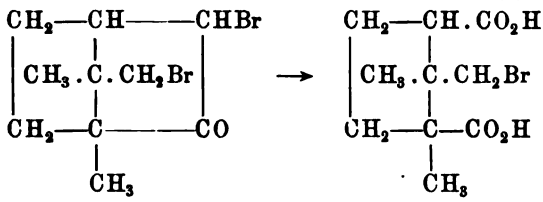
[1]) Acta Soc. scient. Fenn. 21 [5], 221 (1895). — Woringer, Ann. Chem. Pharm. 227, 1 (1885); Aschan, (1896); vgl. Rupe und Maull, Ber. d. deutsch. chem. (1893). — [3]) Ibid. 26, 1526 (1893).

) an einem und demselben Kohlenstoffatom des Cyklopentanringes nden sind (vgl. unten bei π-Camphansäure). Sie hat daher die stution:



äure entsteht durch Erhitzen des Chlorids der π-Sulfocampher- über seinen Schmelzpunkt und kristallisiert aus einer Mischung onzentrierter Salpetersäure und Eisessig in orthorhombischen llen, welche unscharf bei 205° schmelzen (Lapworth und ing[1]). Das Anhydrid, $C_{10}H_{13}ClO_3$, vermittelst Acetylchlorid en, schmilzt bei 193 bis 194°.

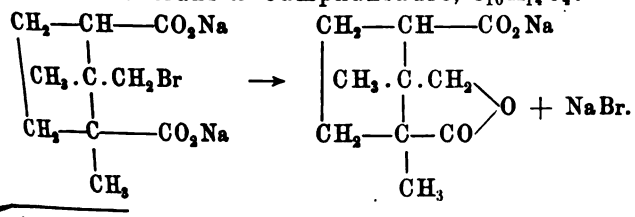
t-Bromcamphersäure, $C_{10}H_{15}BrO_4$, wird bei der Oxydation -π-Dibromcampher mit Salpetersäure erhalten (Kipping[2]):



istallisiert aus Aceton in Prismen, welche, über 210° sinternd, bei is 217° schmelzen, und ist rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +40{,}8°$. Das rdrid, $C_3H_{13}Br(CO)_2O$, durch Erhitzen der Säure oder mit lchlorid erhalten, schmilzt bei 155 bis 156°.

Durch Oxydation von α-β-Dibromcampher entsteht die bei 208 10° schmelzende, isomere β-Bromcamphersäure, $C_{10}H_{15}BrO_4$, Konstitution noch unerklärt ist. Ihr Anhydrid, $C_{10}H_{13}BrO_3$, ilzt bei 142° (Armstrong und Lowry[3]).

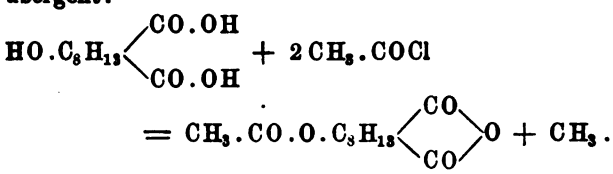
Beim Kochen des Natriumsalzes der π-Bromcamphersäure tritt ein icher Vorgang ein, wie bei der Bildung der Camphansäure aus der romcamphersäure bzw. ihrem Anhydrid (siehe oben). Es entsteht Natriumsalz der trans-π-Camphansäure, $C_{10}H_{14}O_4$:



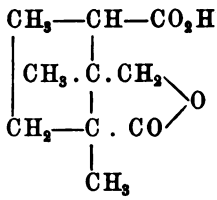
[1]) Journ. Chem. Soc. 71, 15 (1896). — [2]) Ibid. 69, 924 (1896). — Proc. Chem. Soc. 17, 217 (1902); Journ. Chem. Soc. 81, 1441, 1462 (1902).

Diese Säure schmilzt bei 164 bis 165° und gibt, Alkalien erhitzt, die entsprechende trans-π-Oxyc $C_8H_{13}(OH)(CO_2H)_2$, welche bei 130 bis 131° schmi beständig ist. Erst bei der Destillation unter gew spaltet sie Wasser ab, geht aber dabei nicht in die urspr säure über, sondern bildet eine damit isomere Lakto π-Camphansäure, $C_{10}H_{14}O_4$, welche auch bei der trans-π-Camphansäure, sowie durch Kochen der π-B mit Chinolin entsteht. Die cis-Camphansäure schmilzt sublimiert schon vor dem Schmelzen.

Kipping[1]) ist der Ansicht, daß die beiden π-Cam einander stereoisomer sind; da sich die Camphersäuren des einen Carboxyls leicht umlagern (vgl. S. 385[2]), w wöhnliche oder d-Camphersäure in die l-Isocamphersä ist anzunehmen, daß die aus der trans-π-Camphans cis-π-Camphansäure aus der l-Isocamphersäure sic erstere ist nämlich sicher ein Derivat der d-Campher sprechende π-Oxycamphersäure, wie Kipping nachwie chlorid in ein bei 84 bis 85° schmelzendes Acetylderivat übergeht:



Die beiden π-Camphansäuren hätten daher die Ko

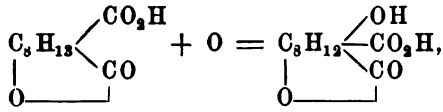


und die Lage des freien Carboxyls, welches in einem Fa anderen jenseits der Ringebene vorhanden wäre, würde herbeiführen.

Die cis-π-Camphansäure ist gegen Alkalien sehr b der Laktonring erst beim Kochen mit Natronlauge auf Die gebildete cis-π-Oxycamphersäure ist indes, im Geg stereomeren trans-Derivat (siehe oben), unbeständig und mit Säuren aus ihren Salzen abgeschieden wird, unm ursprüngliche Laktonsäure über.

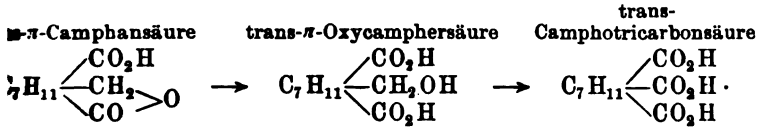
[1]) Journ. chem. Soc. 69, 918 (1896). — [2]) Aschan, An 316, 222 (1901).

Bei der Oxydation verhalten sich die beiden π-Camphansäuren leich. Die cis-Säure ist sehr beständig. Sie wird von siedender mpermanganatlösung langsam in eine Oxy-cis-π-Camphan-re verwandelt:



e mit 1 Mol. Wasser kristallisiert und bei 264 bis 265° schmilzt. n Anschein nach wird hierbei das α-ständige Wasserstoffatom der phersäure affiziert.

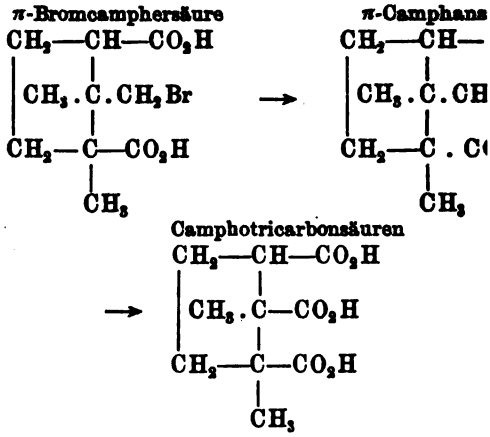
Die trans-π-Camphansäure wird dagegen von Salpetersäure leicht griffen und dabei in die dreibasische trans-Camphotricarbon-re, $C_7H_{11}(CO_2H)_3$, welche bei 195 bis 196° schmilzt, übergeführt. e Umwandlung ist in der Weise zu verstehen, daß zunächst die enbindung aufgehoben und dann das hydroxyltragende Kohlen-tom ohne Ringsprengung zu einer Carboxylgruppe oxydiert wird. eres muß daher, wie in den primären Alkoholen, zwei Wasserstoff-e außer dem Hydroxyl enthalten, und der Oxydationsvorgang t in folgender Art statt:



trans-π-Camphotricarbonsäure liefert mit Acetylchlorid eine An-idsäure, $HO_2C.C_7H_{11}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, welche bei 253 bis 254° schmilzt. Schmelzen mit Alkalien, ferner beim Erhitzen für sich, sowie ch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure wird die trans-mphotricarbonsäure in die stereomere cis-π-Camphotricarbon-re, $C_7H_{11}(CO_2H)_3$, verwandelt, welche bei 167° schmilzt und beim itzen für sich oder mit konzentrierter Schwefelsäure, oder auch ch Einwirkung von Acetylchlorid in ihre Anhydridsäure, HO.CO $H_{11}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, übergeht, die bei 220 bis 221° schmilzt.

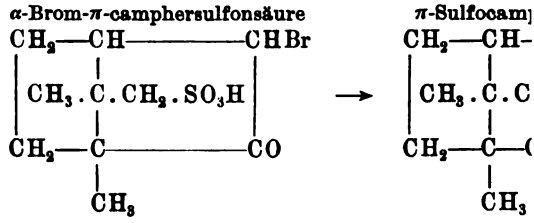
Durch die Bildung der trans-π-Camphotricarbonsäure aus der ent-chenden π-Camphansäure wird die Stellung des Bromatoms in den rivaten der Camphersäure bestimmt. Es ist also in einer der Methylgruppen der Camphersäure vorhanden. Da die Campho-rbonsäure beim Erhitzen kein Kohlendioxyd abspaltet, kann sie zwei Carboxyle am selben Kohlenstoff enthalten, was unter An-ung der Bredtschen Formel der Fall sein müßte, wenn das Brom r dem allo-Carboxyl benachbarten Methylgruppe vorhanden wäre. ch ist es in die eine der beiden, an einem und demselben Kohlen-

stoffatom gebundenen Methylgruppen eingetreten, u
haben die folgende Konstitution (Kipping):



Die π-Camphotricarbonsäuren sind daher Dimethyl-
tricarbonsäuren-1, 2, 3.

π-Sulfocamphersäure, $HO.SO_2.C_8H_{13}(CO_2H$
Oxydation des Ammoniumsalzes der α-Bromcampho
Kaliumpermanganat (Lapworth und Kipping[1]). D
171° schmelzendes Bromid, $Br.SO_2.C_8H_{13}(CO_2H)_2$,
das Anhydrid der π-Bromcamphersäure (s. oben) übe
ihr die aus folgendem Bildungsschema hervorgehende l



Die π-Sulfocamphersäure scheidet sich aus Wasser in di
Platten ab, welche bei 115° schmelzen. Sie ist eine st
Säure. Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht
$HO_3S.C_8H_{13}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, vom Schmelzp. 220 bis 222°.

l-Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$, wurde zuerst v
aus linksdrehendem Matricariacampher durch Oxydat
säure erhalten und entsteht auch in derselben Weise a
des Lavendelöls[3]). Über dem bei 220 bis 221° schmelze

[1]) Journ. chem. Soc. 71, 1 (1897). — [2]) Compt. rend
Ann. Chem. Pharm. 127, 121 (1863). — [3]) Jungfleisch,
791 (1890).

$H_{14}O_3$, gereinigt, kristallisiert die Säure aus Wasser in großen, der mphersäure ähnlichen Kristallaggregaten vom Schmelzp. 187° und cht dieser in allen Stücken, mit Ausnahme der Drehungsrichtung; = — 49,5°[1]). Auch das oben erwähnte Anhydrid gleicht seinen schen Isomeren völlig[2]).

Das der l-Camphersäure entsprechende α-Bromcamphersäure-ydrid, $C_{10}H_{13}BrO_3$, schmilzt bei 216° und ist rechtsdrehend; = + 21,6°. Ebenso unterscheidet sich das zugehörige α-Chlor-phersäureanhydrid, $C_{10}H_{13}ClO_3$, (Schmelzp. 234°), nur durch die hungsrichtung ($[\alpha]_j$ = + 15,1°) von seinen aus d-Camphersäure ltenen Stereomeren[3]).

Die Camphansäure aus l-Camphersäure entsteht durch Kochen α-Bromcamphersäureanhydrids mit Kaliumacetat und Eisessig und tallisiert aus Wasser in langen, platten Nadeln, welche kristall-serhaltig sind und in wasserfreiem Zustande bei 200° schmelzen; = + 7,0° (Aschan[4]).

r-Camphersäure, die racemische Verbindung von d- und mphersäure, wurde zuerst unter dem Namen Paracamphersäure Chautard[5]) beschrieben, welcher sie durch Zusammenmischen ber Teile der Komponenten darstellte. Sie wurde später von ller[6]) genauer untersucht. Eine zweite von Chautard dargestellte ristallisierbare, inaktive Camphersäure hat sich als ein Gemenge r-Camphersäure und l-Isocamphersäure erwiesen (Aschan[7]).

r-Camphersäure, welche auch durch Oxydation von inaktivem Cam-r entsteht (Armstrong und Tilden[8]), kristallisiert aus Wasser, das ig Alkohol oder Essigsäure enthält, in platten, keilförmig zugespitzten men mit geradwinkligem Umriß, welche bei 202 bis 203° schmelzen.

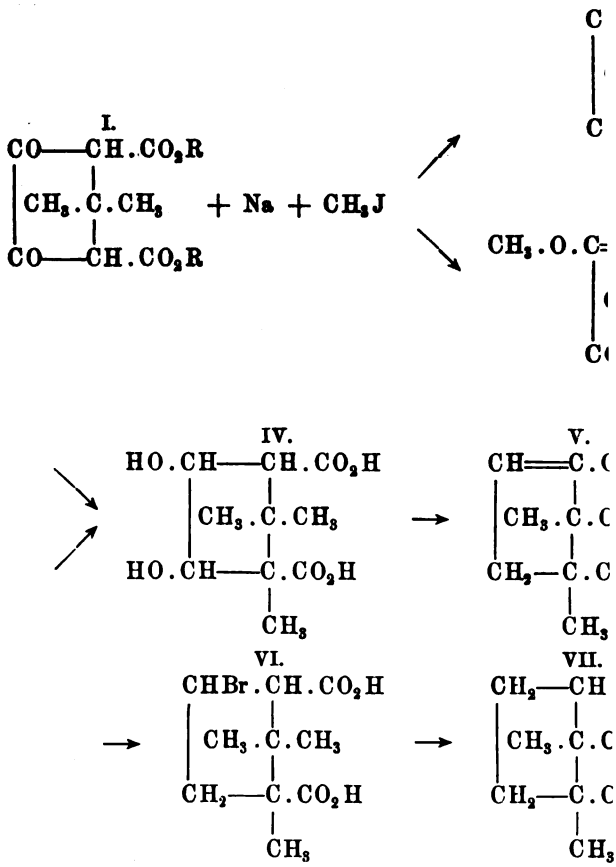
Das Anhydrid entsteht sowohl durch Erhitzen der Säure und wirkung von Acetylchlorid auf dieselbe, als auch durch Zusammen-tallisieren gleicher Teile der Anhydride von d- und l-Camphersäure. kristallisiert aus heißem Alkohol in ziemlich großen, trüben Rhom-dern, welche Zwillingsbildung zeigen und, auf der Oberfläche der ung abgeschieden, eine briefkouvertähnliche Anordnung dünner llamellen zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 221°[9]).

Komppa[10]) hat die totale Synthese der r-Camphersäure in folgen-r Weise bewirkt:

Durch Einwirkung von Natrium (2 At.) und Jodmethyl (1 Mol.) die synthetisch dargestellte Diketoapocamphersäureester (I.) entsteht

[1]) Aschan, Acta soc. scient. Fennice 21 [5], 49, 150 (1895). — [2]) Der-e, ibid., S. 187. — [3]) Derselbe, ibid., S. 203, 218. — [4]) Ibid., S. 226. — mpt. rend. 56, 698 (1863). Ann. Chem. Pharm. 127, 121 (1863). — mpt. rend. 104, 68 (1887); 105, 68 (1887). — [7]) loc. cit. S. 57. — r. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1756 (1879); Aschan, loc. cit. S. 60. — schan, loc. cit. S. 189. — [10]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 4332 (1903), e Privatmitteilung.

einerseits unter Methylierung an Kohlenstoff 4, 5-Di
säureester (II.) (monokline Tafeln aus Methylalkohol;
88°), andererseits der flüssige 5-Methoxydihy
säureester (III.), von denen II. sodalöslich ist u
verbindung liefert, welche in Äther löslich ist. Beide
lösung aufgelöst und im Kohlendioxydstrome mit
behandelt, in Dioxy-4, 5-camphersäure (IV.) übe
Sirup bildet. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure
Phosphor liefert sie eine r-Dehydrocamphersäure (V.) (
Bromwasserstoff-Eisessig auf 120 bis 125° erhitzt,
bromid (VI.) übergeht. Dieses liefert dann mit Zinkst
die r-Camphersäure (VII.):



Der ortho-Äthylester der r-Camphersäu
der Bezeichnung S. 198), $C_8H_{14}<^{CO.OC_2H_5}_{CO_2H}$, entsteht b

(10 g), mit absolutem Alkohol (20 g) und Schwefelsäure (5 g). der Isolierung stellt es ein sehr zähflüssiges Öl dar, welches zu blätterigen Kristallmasse erstarrt. Aus niedrig siedendem Petrol- kristallisiert der Ester in quadratischen Prismen vom Schmelzp. 70°.

Der isomere Alloester wird durch partielles Verseifen des bei 275° siedenden Diäthylesters erhalten und kristallisiert beim gießen der Lösung in Eisessig mit Wasser in kleinen glänzenden vom Schmelzp. 95 bis 96° (Aschan[1]).

i-Camphersäureïmid, $C_8H_{14}(CO)_2NH$, kristallisiert aus Wasser deln vom Schmelzp. 249° (Noyes und Warren[2]).

i-α-Campheraminsäure, $C_8H_{14}(CO.NH_2)(CO_2H)$, entsteht Einwirkung von Ammoniakgas auf die alkoholische Lösung des drids und schmilzt bei 198°.

α-Brom-r-camphersäureanhydrid, $C_{10}H_{13}BrO_3$, aus den en Komponenten in Chloroformlösung dargestellt, bildet kleine ge Kristalle vom Schmelzp. 216° (Aschan[3]).

α-Chlor-r-camphersäureanhydrid, $C_{10}H_{13}ClO_3$, kristallisiert eißem Alkohol in platten Nadeln, welche bei 234° schmelzen[4]).

r-Camphansäure, $C_{10}H_{14}O_4$, sowohl aus r-Bromcamphersäure- rid wie durch Racemation der aktiven Komponenten darstellbar, llisiert aus Wasser in glasglänzenden Blättern mit schiefer Ab- fung. Der Schmelzp. liegt bei 201 bis 202°[5]).

l-Isocamphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$. Erhitzt man d-Camphersäure erdünnter Chlor- oder Jodwasserstoffsäure auf 140 bis 160°, oder Wasser auf höhere Temperatur, so entsteht die sogenannte Meso- hersäure von Wreden[6]), welche eine lose Kristallverbindung -Camphersäure und l-Isocamphersäure darstellt; durch Umkristalli- kann daraus die schwerer lösliche l-Isocamphersäure isoliert n. Ein ähnliches Gemenge wird auch durch Zersetzung des ids der d-Camphersäure mit kochendem Wasser erhalten (Marsh[7]). Um die l-Isocamphersäure darzustellen, wird d-Camphersäure mit ünffachen Menge einer Mischung gleicher Teile Eisessig und kon- zierter Salzsäure (Dichte 1,12) im Einschmelzrohr 8 bis 10 Stunden 180° erhitzt. Nach dem Verdunsten des Säuregemisches im Wasser- wird der gelblich bis bräunlich gefärbte Rückstand in der nötigen e Sodalösung aufgelöst, filtriert, und die Säure wieder mit Salz- abgeschieden. Das zuerst ölig ausfallende, aber nach einigem

) loc. cit. S. 156, 157. — [2]) Amer. Chem. Journ. 28, 480 (1902); Chem. bl. 1903, I, 329. — [3]) loc. cit. S. 205. — [4]) Aschan, loc. cit. S. 219. — selbe, loc. cit. S. 226. — [6]) Ann. Chem. Pharm. 163, 328 (1872); fleisch, Bull. soc. chim. [2] 19, 290, 433, 530 (1873); 41, 222 (1884); el, Compt. rend. 108, 982 (1889). — [7]) Chem. News 60, 307 (1889).

Stehen kristallinisch gewordene Säuregemenge wird i
getrocknet, mit 2 bis 3 Tln. Acetylchlorid übergossen
licher Temperatur stehen gelassen. Nachdem die Cl
wickelung nachgelassen hat, wird die Masse bei gewöhn
zur Trockne verdunstet. Die trockene Masse wird mi
10proz. Sodalösung gut durchgerührt, welche die
intakt gebliebene l-Isocamphersäure auflöst, dagegen a
säureanhydrid nicht einwirkt. Letzteres wird abfiltr
mit Salzsäure abgeschieden und aus alkoholhaltigem W
siert. Sie kristallisiert daraus in großen, dünnen, glä
welche die labile Kristallmodifikation der Säure darst
nach einiger Zeit, besonders beim Umrühren, in sta
Oktaëder über. Beide Kristallarten zeigen den Schmelz

Die l-Isocamphersäure ist in Wasser schwere
d-Camphersäure und liefert kein eigenes Anhydrid. B
sie in das Anhydrid der d-Camphersäure über. Durc
lungen wird die l-Isocamphersäure als eine trans-Stereon
säure charakterisiert (vgl. S. 337 und 355). Jene dre
zwar ist die Drehung fast gleich groß wie die der
$[\alpha]_D = -46^0$ (Haller).

Der Diäthylester, $C_8H_{14}(CO_2C_2H_5)_2$, ist öli
165^0 unter 25 bis 28 mm Druck [2]) und dreht nach links:

Der ortho-Äthylester, $C_8H_{14}(CO_2C_2H_5)(CO$
$73{,}5^0$, der isomere allo-Äthylester ist ein sehr
welches unter 12 mm Druck bei 176^0 siedet. Ers
$= -49{,}62^0$, letzteres $[\alpha]_D = -22{,}9^0$ [3]).

d-Isocamphersäure, $C_8H_{14}(CO_2H)_2$, wurde z
fleisch [4]) dargestellt, und zwar durch Erhitzen vo
mit Wasser auf höhere Temperatur und durch Uml
„meso-camphersäureartigen" Gemenges. Die Säure v
Aschan [5]) näher untersucht und von ihm als die wah
pode der l-Isocamphersäure festgestellt. Sie schmilzt
bis 172^0 und tritt auch in zwei Kristallformen, einer
stabilen, auf. Beim Erhitzen liefert sie das Anhydri
säure, und beim Erhitzen mit Salzsäure und Eisessig ge
wieder in diese über.

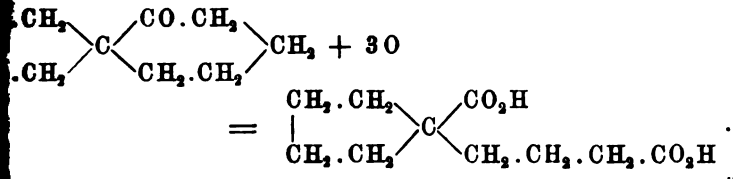
r-Isocamphersäure, $C_8H_{14}(CO_2H)_2$, entsteht s
sammenmischen der aktiven Komponenten (Jungflei
Umlagerung der r-Camphersäure (Aschan [6]). Sie

[1]) Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 2003,
Soc. scient. Fenn. 21, Nr. 5, S. 157 (1895). — [2]) Comp
(1891). — [3]) Walker und Wood, Journ. chem. Soc. 7
[4]) Compt. rend. 110, 792 (1890). — [5]) loc. cit. S. 53, 1
S. 54, 167.

[a]ntem Alkohol oder Essigsäure in mikroskopischen platten Prismen, [u]fig zu Aggregaten zusammengewachsen sind. Der Schmelzpunkt [b]ei 191°, also höher als der der Komponenten.

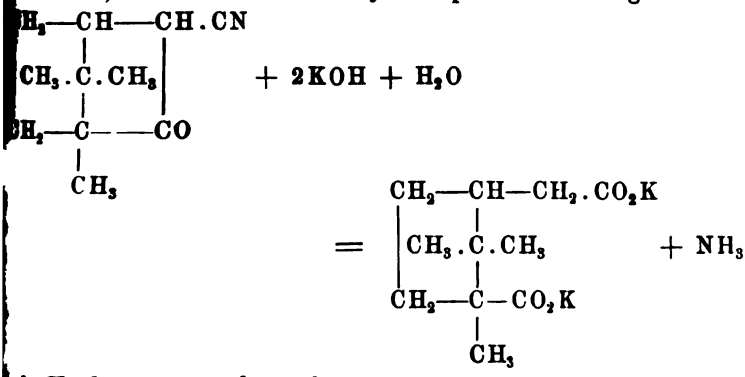
Andere höhermolekulare zweibasische Säuren des Cyklopentans.

Mit der Camphersäure isomer ist die freilich nicht in reinem Zu- [e] isolierte Cyklopentanbuttercarbonsäure-1,1, $C_{10}H_{16}O_4$, [e] durch Oxydation des Spiro-(4,5)-cyklanons-1 (wegen der Be- [u]ng vgl. die Verbindungen mit einem kombinierten Fünf- und [r]ing) vermittelst Salpetersäure entsteht:

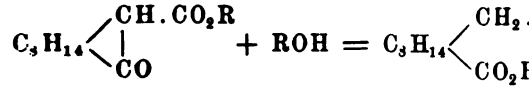


gebildete Säure bildet ein dickes, nicht kristallisierendes Öl [i]ser[1]).

Homocamphersäure, $C_8H_{14}(CH_2.CO_2H)(CO_2H)$, wurde zuerst Haller[2]) durch Verseifen von Cyancampher mit Kalilauge erhalten:



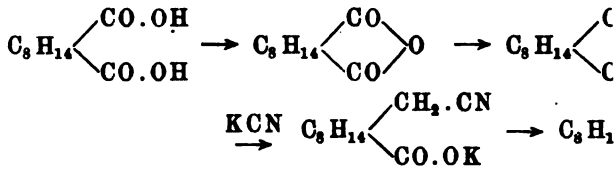
als Hydroxycamphocarbonsäure bezeichnet. Später[3]) stellten [l]er und Minguin den Äthylester der Säure durch Erhitzen von [p]hocarbonsäureester mit Natriumäthylat auf 150 bis 200° dar:



Eine Synthese der Homocamphersäure, welche auf der Anwendung Camphersäure als Ausgangsmaterial beruht, hat Haller[4]) in der

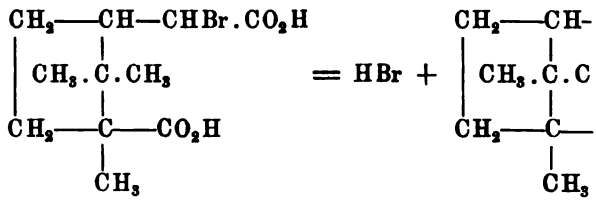
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 2056 (1899). — [2]) Dissertation, Nancy S. 29; Compt. rend. 109, 68, 112 (1889). — [3]) Ibid. 110, 400 (1890). — [4]) Ibid. 122, 446 (1896).

Weise verwirklicht, daß er das aus dem Campersäu Reduktion erhältliche Campholid (S. 201) mit Kal erhitzte; das hierbei entstehende Nitril der Homo $C_8H_{14}(CH_2.CN)(CO_2H)$, oder Cyanolauronolsäure geh mit starker Kalilauge in Homocamphersäure über:



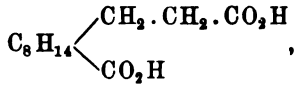
Die Homocamphersäure schmilzt bei 234°. Be Destillation des Blei- oder Calciumsalzes entsteht d-Can Bredt und Rosenberg[2]).

Brom wirkt auf das Dichlorid der Homocampher Bildung von α-Bromhomocamphersäure, $C_9H_{15}Br($ bei 181 bis 182° schmilzt. Ihr Natriumsalz gibt beim Erv bromid ab und geht dabei in Homocamphansäure,

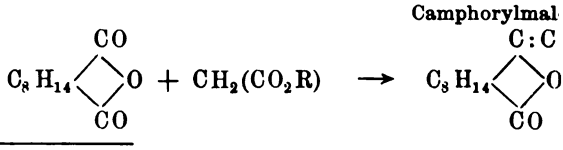


Letztere ist eine in glänzenden Nadeln oder sechss kristallisierende Verbindung (Lapworth[3]).

Hydrocampherylessigsäure:

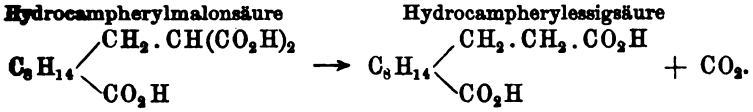


oder Trimethyl-2, 2, 3-cyklopentanpropion-1-carbonsä weiteres höheres Homologe zur Camphersäure dar. Sie Kohlendioxydabspaltung aus der Hydrocampherylmalo Winzer[4]) durch Einwirkung von Natriumamalgam Camphersäurechlorid oder Camphersäureanhydrid und säureester gebildeten Camphorylmalonsäure erhielt:



[1]) Compt. rend. **122**, 446 (1896). — [2]) Ann. Chem. (1896). — [3]) Journ. chem. Soc. **77**, 1063 (1900). — [4]) Ann **257**, 298 (1890).

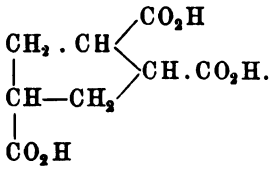
Hydrocampherylmalonsäure Hydrocampherylessigsäure



Hydrocampherylessigsäure kristallisiert aus Wasser in farblosen tern, welche bei 141 bis 142° schmelzen.

c) Polycarbonsäuren des Cyklopentans.

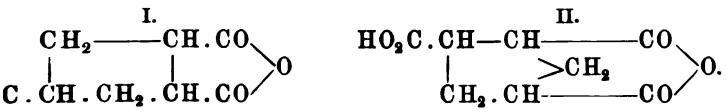
Durch Behandlung der Natriumverbindung des Pentanhexacarbonesters mit Brom erhielten Bottomley und Perkin jun.[1]) den ylester der Cyklopentanhexacarbonsäure-1, 1, 2, 2, 4, 4, $_4(CO_2H)_6$, welche durch Verseifen des Esters erhalten wird und 212° schmilzt. Sie spaltet beim Erhitzen Kohlendioxyd ab und t in Cyklopentantricarbonsäure-1, 2, 4, $C_5H_7(CO_2H)_3$, über, der Konstitution



Die Säure tritt hierbei in zwei inaktiven Modifikationen auf, welche is- und als trans-Säure bezeichnet worden sind.

Die cis-Cyklopentantricarbonsäure-1, 2, 4 schmilzt bei 146 148° und liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die Anhydre, welcher Bottomley und Perkin die Konstitution I. beilegten, hl auch die Formel II. in Betracht kommen könnte:

I. II.



schmilzt bei 215 bis 217° und geht bei Anlagerung von Wasser er in die cis-Säure über.

Die trans-Cyklopentantricarbonsäure-1, 2, 4 zeigt den sp. 127 bis 130°.

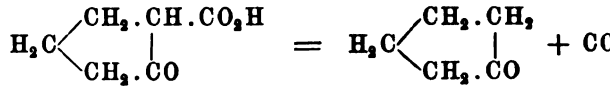
8. Ketocarbonsäuren des Cyklopentans.

a) Ketomonocarbonsäuren.

Cyklopentanon-2-carbonsäure-1, $C_5H_7O.CO_2H$, entsteht form ihres Esters durch Einwirkung von Natrium auf Adipinsäure (Dieckmann[2]), sowie von zwei Molen Natriumäthylat auf eine

[1]) Proc. chem. Soc. **16**, 16 (1900); Chem. Centralbl. **1900**, I, 536. — ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 102 (1894); **33**, 579 (1900); Ann. Chem. rm. **317**, 27 (1901); vgl. Bouveault, Bull. soc. chim. [3] **21**, 1019 (1899).

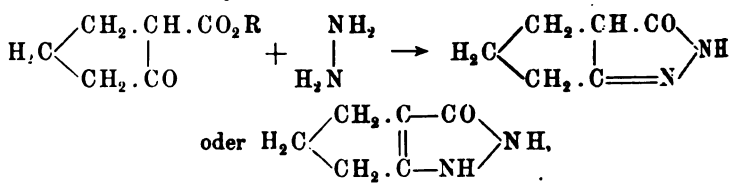
Mischung von Adipinsäure- und Oxalsäureester[1]). Die freie Säure, bei der Verseifung des Esters mit verdünntem Alkali in der Kälte erhalten, läßt sich nicht umkristallisieren, da sie als β-Ketonsäure leicht in Cyklopentanon und Kohlendioxyd zerfällt:



Der Äthylester, $C_5H_7O.CO_2C_2H_5$, das Einwirkungsprodukt von Natrium auf Adipinsäureester, ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, welche bei 218° unter 704 mm Druck fast ohne Zersetzung, bei 103 bis 104° unter 11 mm Druck siedet. Als Analogon der Essigester bildet der Körper Metallverbindungen.

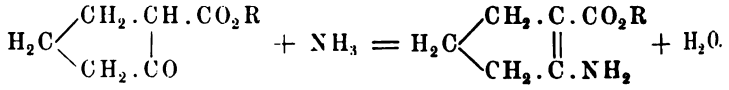
Die Kupferverbindung, $(C_8H_{11}O_3)_2Cu$, bildet aus absolutem Alkohol leuchtend grüne Kristalle, welche bei 183° schmelzen. Die Acidität des Esters ist größer als die des Essigesters. Jener löst sich in verdünnten Alkalien, aber nicht in Soda.

Die alkoholische Lösung wird von Ferrichlorid tief indigoblau gefärbt. Die Ketonnatur tritt in der Bildung einer Natriumbisulfitverbindung und des bei 93° schmelzenden Phenylhydrazons, $C_5H_7(:N.NHC_6H_5).CO_2C_2H_5$, hervor. Beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat entsteht das Pyrazolon:



welches aus heißem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 270 bis 275° kristallisiert.

Mit konzentriertem, alkoholischem Ammoniak gibt der Cyklopentanoncarbonsäureester in der Kälte den dem Aminokrotonsäureester analogen Amino-2-cyklopenten-1-carbonsäureäthylester-1, welcher bei 60° nicht ganz scharf schmilzt:

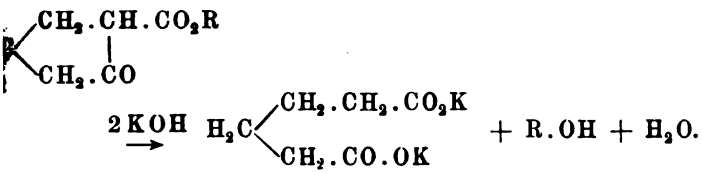


Beim Erwärmen mit Säuren wird der Ketonsäureester wieder regeneriert.

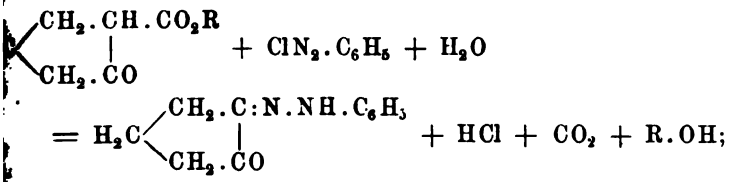
Beim Kochen mit verdünnten Säuren erleidet letzterer die Ketonspaltung und liefert Cyklopentanon. Wird der Ester dagegen mit überschüssigem methylalkoholischem Kali gekocht, so tritt Säurespaltung unter Bildung von Adipinsäure ein:

---

[1]) W. Wislicenus u. Schwanhäußer, Ann. Chem. Pharm. 297, 113 (1897).



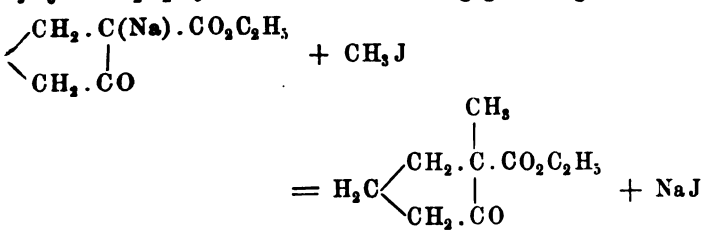
Benzoldiazoniumchlorid wirkt in der Kälte unter Verdrängung der Äthoxylgruppe ein:



Die entstandene Cyklopentanon-1-phenylhydrazon kristallisiert aus Alkohol in hellrötlichgelben Blättchen vom Schmp. 203° (Dieckmann).

Verschiedene chlorierte Keto- und Oxyketoderivate der Cyklopentancarbonsäure sind von Hantzsch[1]) sowie von Zincke[2]) und ihren Schülern dargestellt worden.

Homologe Cyklopentanon-2-carbonsäureester. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Cyklopentanoncarbonsäureester entstehen in Gegenwart von Natriumäthylat 1-Alkylderivate. Homologe mit anderer Stellung des Alkyls sind durch Einwirkung von Natrium auf Alkyladipinsäuren erhalten worden (Dieckmann[3]). Diese Homologen zeigen ein dem nicht alkylierten Körper ähnliches Verhalten (vgl. oben). **Methyl-1-cyklopentanon-2-carbonsäureäthylester-1**, $C_5H_6O.CO_2C_2H_5$, wird nach der Bildungsgleichung:



Siedet[4]). **Siedepunkt 103° (Druck 11 mm).**

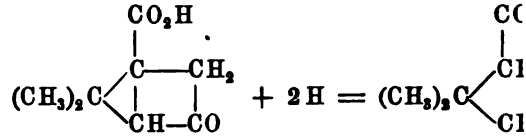
Methyl-3-cyklopentanon-2-carbonsäureäthylester-1; Siedepunkt 108 bis 109° (Druck 13 mm).

Methyl-4-cyklopentanon-2-carbonsäureester-1; Siedet 107 bis 108° (Druck 11 mm).

---

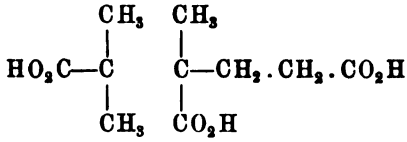
[1]) Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2841 (1889); **23**, 1483 (1890). Ibid. **23**, 812 (1890); Ann. Chem. Pharm. **272**, 243 (1891). — [3]) Ibid. 281 (1901). — [4]) Vgl. Bouveault, Bull. soc. chim. [3] **21**, 1019 (1899).

Ein Alkylderivat der Cyklopentanon-3-carbons
Dimethyl-5,5-cyklopentanon-3-carbonsäure-1
.CO_2H, welche Perkin jun. und C. Walker[1]) dur
bicyklischen Dimethyldicyklopentancarbonsäure mit
erhielten:

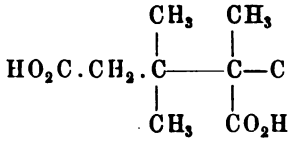


Sie kristallisiert aus Wasser in Prismen, welche be
Als Ketonsäure gibt sie ein Oxim, $(CH_3)_2C_5H_5(NO$
ein Semicarbazon, $(CH_3)_2C_5H_5(N_2H.CO.NH_2)$.
schmilzt bei 188 bis 190°, letzteres zersetzt sich bei 2
zentrierte Salpetersäure wird die Ketonsäure zu $\alpha\alpha$-D
säure, durch verdünnte zu $\beta\beta$-Dimethylglutarsäure ox

Camphononsäure, $C_9H_{14}O_3$, oder Trimethy
pentanon-1-carbonsäure-3 (vgl. S. 207), entsteht
Destillation des Anhydrides der Homocamphoronsäure,
adipincarbonsäure, welcher eine der beiden Formeln

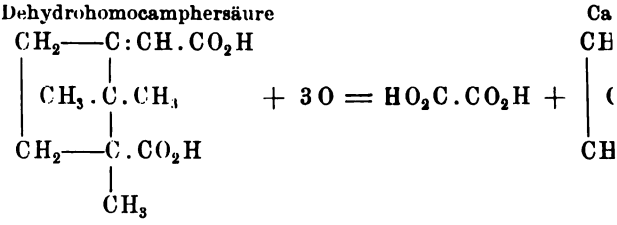


oder



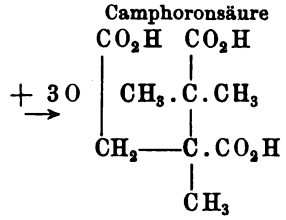
zukommt (Lapworth und Chapman[2]). Ferner wird
dation von Dehydrohomocamphersäure neben Oxalsäur
geht weiter in Camphoronsäure über, woraus ihre Konstitu

Dehydrohomocamphersäure Ca



[1]) Journ. chem. Soc. **79**, 729 (1901). — [2]) Ibid. **75**,
Lapworth u. Lenton, Proc. Chem. Soc. **17**, 148 (1901). —
Journ. Chem. Soc. **77**, 1070 (1900).

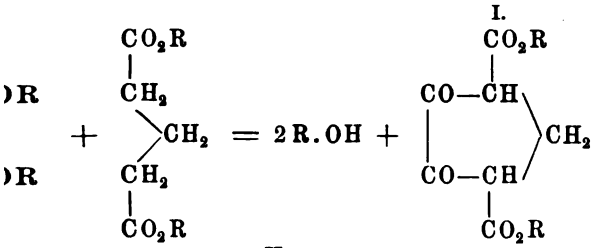
Camphoronsäure

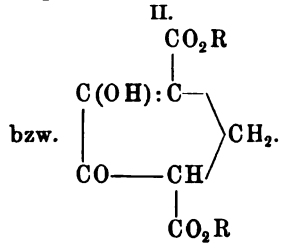


onsäure kristallisiert aus verdünnter Essigsäure in Nadeln, 28° schmelzen. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin, ydrazin bzw. Semicarbazid entsteht das Phenylhydrazon, C_6H_5), (Schmelzp. 174°), das Bromphenylhydrazon, C_6H_4Br) (Schmelzp. 194 und 195°), sowie das Semi- $H_{14}O_2(N_2H.CO.NH_2)$, Schmelzp. 230 bis 232°.

b) Ketodi- und -polycarbonsäuren.

entandion-2, 3-dicarbonsäure-1, 4-äthylester, steht nach Dieckmann[1]) als Dinatriumverbindung durch von alkoholfreiem Natriumäthylat auf eine Mischung von und Oxalsäureester:





istallisiert aus Alkohol in schwach gelblichen, glänzenden Schmp. 118°; seine alkoholische Lösung wird von Ferri- bordeauxrot gefärbt. Außer der Diketoformel I. kommt oxyformel II. in Betracht.

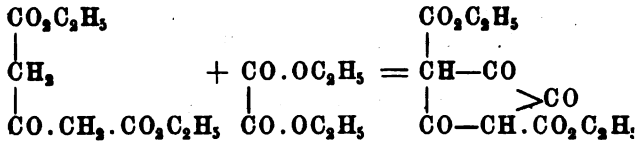
.-5-cyklopentandion-2, 3-dicarbonsäure-1, 4-äthyl- $I_{16}O_6$, wird in ähnlicher Weise unter Anwendung von arsäureester erhalten. Er bildet prismatische Kriställchen,

[1]) deutsch. chem. Ges. 27, 965 (1894); 32, 1930 (1899).

welche bei 108° schmelzen. Das Phenazinderiva
mit o-Phenylendiamin erhalten, schmilzt bei 160 bis 16

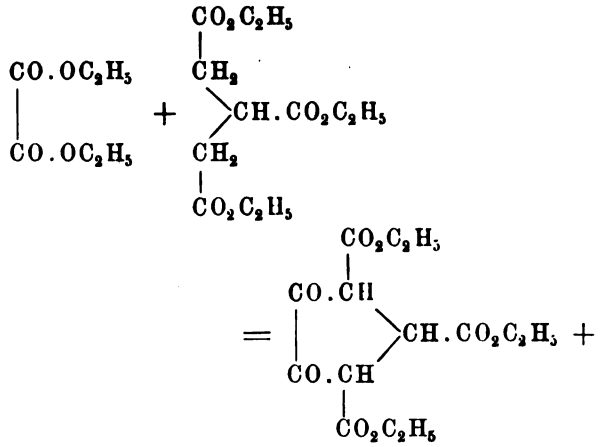
**Dimethyl-5, 5-cyklopentandion-2, 3-dicarb
äthylester**, $C_{13}H_{18}O_6$, wurde gleichzeitig von K
Dieckmann[2]) dargestellt, und zwar durch Kondens
ester mit β-Dimethyladipinsäureester vermittelst Natri
schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 98
dargestellte **Methylester**, $C_{11}H_{14}O_6$, schmilzt bei 117

Cyklopentantrion-2, 4, 5-dicarbonsäure-1,
$C_5H_2O_3(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht durch Einwirkung von
Acetondicarbonsäureester in Gegenwart von Natriumäth



Der Ester ist eine bei 140° sich zersetzende Verbind
Eigenschaften (Rimini[3]).

Cyklopentandion-4, 5-tricarbonsäure-1, 2,
$C_{14}H_{18}O_8$, bildet sich ähnlich bei der Kondensation von
Tricarballylsäureester (W. Wislicenus und Schwanhä



Der Körper kristallisiert aus heißem Alkohol in glänze
vom Schmp. 122 bis 123° und löst sich leicht in Alkalie
und Alkalicarbonat. Die alkoholische Lösung wird von
tief dunkelrot gefärbt.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1421 (1899); **34**, 24
[2]) Ibid. **32**, 1930 (1899). — [3]) Gazz. chim. ital. **26**, II, 374
Centralbl. **1896**, II, 1092. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **297**, 98 (1

Die Natriumverbindung, $C_{14}H_{16}O_8Na_2 + 3{,}5\,H_2O$, bildet aus [illegible]em Wasser Kriställchen. Die Baryumverbindung, $C_{14}H_{16}O_8Ba$ $1{,}5\,H_2O$, ist ein weißer Niederschlag. Das Osazon, $C_{26}H_{30}N_4O_6$, [illegible]rd in gelben Nädelchen vom Schmp. 163 bis 164° erhalten.

B. Ungesättigte Verbindungen der Cyklopentanreihe.

A. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} und Derivate.

1. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

Cyklopenten, C_5H_8, wurde zuerst von J. Wislicenus und Gärtner[1]) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Jodcyklopentan erhalten. Es ist ein eigentümlich durchdringend riechendes Öl, welches bei 45° siedet und die Eigenschaften der Äthylenkohlenwasserstoffe zeigt.

Als Substitutionsprodukte des Cyklopentens sind die Monoadditionsprodukte von Halogenwasserstoff bzw. Brom an Cyklopentadien aufzufassen.

Monochlorcyklopenten, C_5H_7Cl, entsteht nach Kraemer und Spilker[2]) glatt, wenn trockener Chlorwasserstoff auf verdünntes Cyklopentadien bei — 15 bis — 20° einwirkt. Es siedet unter 40 mm Druck bei 50°, ist eine wasserhelle, lichtbrechende Flüssigkeit vom spez. Gew. $D_{15}^{15} = 1{,}0571$. Sowohl konzentrierte Säuren wie Alkalien und Sodalösung greifen den auch beim Aufbewahren leicht zersetzlichen Körper an. Chlor addiert sich an denselben und bildet das Trichlorcyklopentan, $C_5H_7Cl_3$.

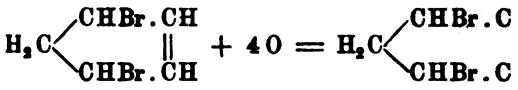
Ammoniak wirkt auf das Chlorcyklopenten zersetzend ein. Dagegen reagiert Anilin und Piperidin, wie Noeldechen[3]) gezeigt hat, unter Ersatz des Halogenatoms ein. Das Anilidocyklopenten, $C_5H_7.NH.C_6H_5$, ist ein wasserhelles, bei 260° siedendes Öl, welches sich bald gelb färbt. Sein Hydrochlorid, $C_{11}H_{13}N.HCl$, schmilzt bei 140 bis 142° unter Zersetzung, die Acetylverbindung, $C_5H_7.N(C_2H_3O).C_6H_5$, bei 128°. Das Piperidylcyklopenten, $C_5H_7.NC_5H_{10}$, stellt eine gelbe, bei 206 bis 207° siedende Flüssigkeit von piperidinähnlichem, scharfem Geruch dar.

Wird eine stark abgekühlte Lösung von Cyklopentadien in Petroläther mit 1 Mol. Brom vorsichtig versetzt, so entstehen zwei Dibromide oder Dibrom-1,4-cyklopentene, $C_5H_6Br_2$, von denen das eine fest und bei 45 bis 46° schmilzt, das andere aber flüssig ist. Thiele[4])

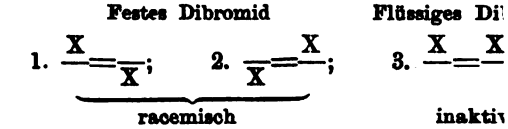
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 275, 331 (1893); Meiser, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 2050 (1899); vgl. auch Demjanow und Luschnikow, Chem. Centralbl. 1903, I, 828. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 554 (1896). — [3]) Ibid. 33, 3348 (1900). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 314, 296 (1901); vgl. Kraemer und Spilker, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 555 (1896).

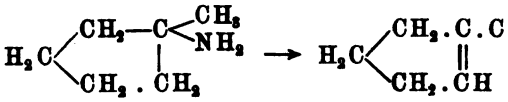
zeigte, daß die beiden Bromatome in diesen Verbindung 1, 4 einnehmen, was daraus hervorgeht, daß beide in $\alpha\omega$ säure übergehen:



Da aus dem festen Dibromid r-Dibromglutarsäure, aus i-Dibromglutarsäure entsteht, so ist jenes trans-Dibr penten-2, dieses cis-Dibrom-1, 4-cyklopenten-2. Es kom folgende Konfiguration zu (Br=X):



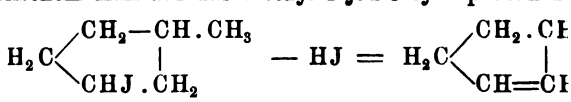
Methyl-1-cyklopenten-1, $C_5H_7.CH_3$, entsteht al bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Methyl pentan, wobei der entsprechende tertiäre Alkohol als auftritt:



Es siedet bei 72° und zeigt das spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}7879$, $D^{}$

Methyl-1-cyklopenten-2, $C_5H_7.CH_3$, wurde sue wirkung von Zinkchlorid auf Methyl-1-cyklopentan (Semmler[2]), später vermittelst Oxalsäure aus dem Alko und Zelikow[3]) dargestellt. Nach einer späteren Zelinsky[4]) dürfte letzteres, welches bei 72° siedet, ei Methyl-cyklopenten-2 und Methylcyklopenten-3 darstel Drehungsvermögen von nur $[\alpha]_D = +\ 27{,}22°$ (vgl. un das isomere Methyl-1-cyklopenten-3 wegen molekularer aktiv sein muß.

Das reine Methyl-1-cyklopenten-2 entsteht durch Ei alkoholischem Kali auf das Methyl-1-jod-3-cyklopentan b



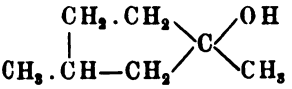
Es siedet bei 69° und hat das spez. Gew. $D_4^{18} = 0{,}$ Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +\ 59{,}07°$.

---

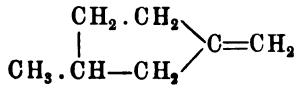
[1]) Markownikow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 21 Centralbl. **1899**, I, 1212. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, [3]) Ibid. **34**, 3249 (1901). — [4]) Ibid. **35**, 2491 (1902).

Methyl-1-methylen-3-cyklopentan, C_7H_{12}, erhielt Zelinsky[1]) durch Einwirkung von Oxalsäure auf Dimethyl-1,3-cyklopentanol-3. Siedet bei 93,5°, ist optisch aktiv ($[\alpha]_D = +56{,}67$) und besitzt spez. Gew. $D_4^{19} = 0{,}7734$. Es nimmt Brom auf und bildet mit Nitrosylchlorid ein kristallinisches Additionsprodukt. Da es von Chromsäure zu Methyl-1-cyklopentanon-3 oxydiert wird, hat es die oben angegebene Konstitution:

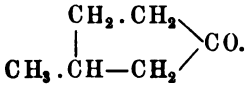
Dimethylcyklopentanol



$\xrightarrow{-H_2O}$ Methyl-1-methylen-3-cyklopentan



$\rightarrow$ Methyl-1-cyklopentanon-3



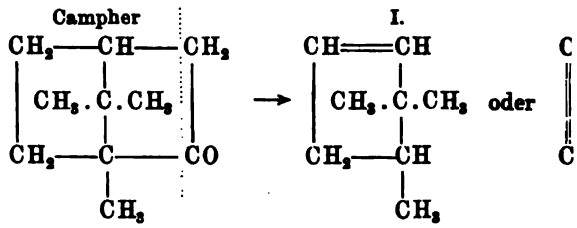
Ein anderer Kohlenwasserstoff, welchem dieselbe Konstitution zuerteilt worden ist, wurde von Speranski und Wallach[2]) durch Erhitzen des Ammoniumsalzes der Methyl-1-cyklopentanessigsäure-3 auf höhere Temperatur erhalten. Er siedet aber bei 96 bis 97° und zeigt das spez. Gew. $D^{16} = 0{,}7750$, kann deshalb kaum die angegebene Konstitution besitzen.

Als Laurolen, C_8H_{14}, wurde von Aschan[3]) ein Kohlenwasserstoff bezeichnet, den Wreden[4]) früher durch Erhitzen von Camphansäure mit Wasser auf 180°, mit Jodwasserstoffsäure auf 150°, durch trockene Destillation des Kalksalzes, und Reyher[5]) aus dem Baryumsalze sowie beim Erhitzen der letzteren Säure und Wasser bei 200° erhalten hatten. Aschan erhielt den Kohlenwasserstoff in guter Ausbeute beim langsamen Erhitzen von Camphansäure über den Schmelzpunkt, schließlich auf 250°. Das Laurolen siedet bei 119° (unkorr.) und zeigt das spez. Gew. $D_4^{15,6} = 0{,}8019$. Es ist linksdrehend mit $[\alpha]_D = -18{,}47°$ und nimmt sehr leicht Sauerstoff aus der Luft auf.

Wreden faßte den Kohlenwasserstoff als Tetrahydro-m-xylol auf, wogegen Aschan[6]) ihn als ein Cyklopentanderivat auffaßt, teils weil Salpeterschwefelsäure kein Trinitro-m-xylol liefert, teils wegen der Beibehaltung der Aktivität, welche bei einer Umlagerung des Ringes wohl verloren gegangen sein müßte. Wahrscheinlich kommt dem Laurolen, welches aus dem Campher durch Entfernung der Gruppierung $-CH_2 \cdot CO-$ hergeleitet werden kann, eine der beiden Formeln I. oder II. (vgl. unten bei Isolaurolen) zu, von denen die Formel I. von Blanc[7]) angenommen wird:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3950 (1901). — [2]) Chem. Centralbl. **1902**, I, 1222, 1293. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **290**, 185 (1896). — [4]) Ibid. **163**, 336 (1872). — [5]) Inaug.-Diss. Leipzig 1901, S. 51. — [6]) Privatmitteilung. — [7]) Bull. Soc. Chim. [3] **19**, 699 (1898).



Nach Zelinsky und Lepeschkin[1]) ist das Lau zum Teil, ein Gemisch von zwei Kohlenwasserstoffen eine bicyklisch ist. Dem entspricht aber sein opt welches nur eine Doppelbindung anzeigt, durchaus nic

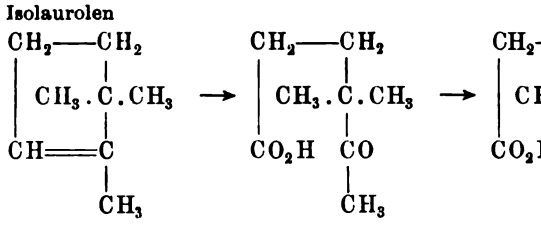
Als Isolaurolen, C_8H_{14}, bezeichnete Blanc[2]) siedenden Kohlenwasserstoff (spez. Gew. bei 15° 0,7 denselben durch Erhitzen von Isolauronolsäure auf 30

$$C_8H_{13}.CO_2H = C_8H_{14} + CO_2.$$

Früher hatte Damsky[3]) aus dem Ammoniu camphylsäure, welche der Isolauronolsäure konstituti durch trockene Destillation einen bei 108 bis 110° siedend Kohlenwasserstoff derselben Zusammensetzung darg möglicherweise mit Isolaurolen identisch ist. Denselben Koenigs und C. Meyer[4]) durch Erhitzen der Isola der Sulfocamphylsäure mit wässeriger Phosphorsäure a und entsteht derselbe auch mit dem Siedepunkte 108 Einwirkung von Alkalien auf das Hydrobromid der (Walker und Cormack[5]):

$$C_8H_{14}Br.CO_2Na = C_8H_{14} + CO_2 + N$$

Blanc erhielt durch Oxydation des von ihm darge wasserstoffes mit Kaliumhypobromit $\alpha\alpha$-Dimethylgl Kaliumpermanganat 3,3-Dimethylhexanon-4-carbonsä kommt daher die aus folgendem Schema hervorgehende

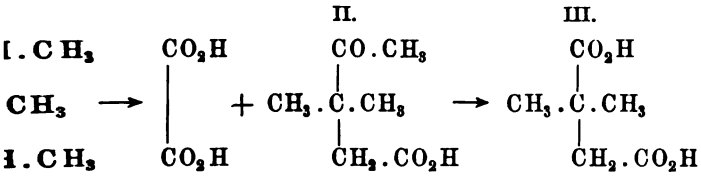


[1]) Ann. Chem. Pharm. 319, 303 (1902). — [2]) Ann. chi 181 (1899); Bull. soc. chim. [3] 19, 699 (1898). — [3]) Ber. d Ges. 20, 2959 (1887); vgl. Moitessier, Jahresber. 1866, 4 deutsch. chem. Ges. 27, 3466 (1894). — [5]) Journ. Chem. Soc

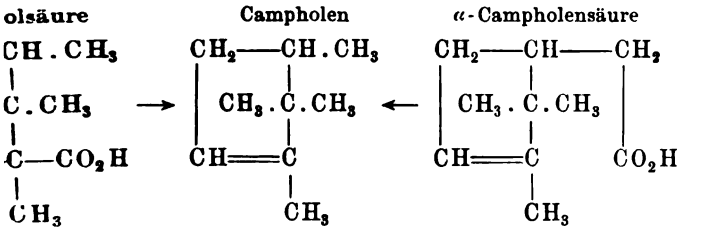
iolen, C_9H_{16}, wird ein Kohlenwasserstoff genannt, welchen **urch trockene** Destillation von α-campholensaurem Calcium **te. W. Thiel**[2]) beobachtete ihn beim Überhitzen der freien **säure, und Behal**[3]) erhielt ihn aus der β-Campholensäure **derselben** mit etwas Ätznatron. Mit dem Campholen wird **urch trockene** Destillation von campholsaurem Calcium mit **(Kachler**[4]), sowie der aus Campholsäure in anderer Weise[5]) **Kohlenwasserstoff**, C_9H_{16}, für identisch gehalten, was **loch bestreitet**. Tiemann erhielt das Campholen sowohl **wie aus der** β-Campholensäure beim Überhitzen, nach der

$$C_9H_{15}.CO_2H = CO_2 + C_9H_{16},$$

achte es näher[7]). Da es bei der Oxydation mit Kalium-**it Oxalsäure** und β-Dimethyllävulinsäure (II.) liefert, welche **· Oxydation** mit Brom und Alkali in αα-Dimethylbernstein-**übergeht**, so gab ihm Tiemann die Konstitution I.:



r hatte Bredt[8]), von den Formeln der Campholsäure und **apholensäure** ausgehend, für das Campholen folgende Kon-**ngenommen**:

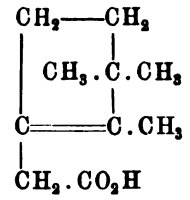


Bouveault[9]) und **Blanc**[10]) aus der für die β-Campholen-**stehenden** Formel die nachstehende Konstitution herleiteten:

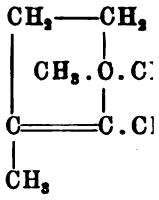
---

gl. Goldschmidt, Ber. d. deutsch. chem Ges. 20, 484 (1887). — 5, 922 (1893); Inaug.-Diss., Leipzig 1892. — [3]) Compt. rend. 119, 1894). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 162, 267 (1872). — [5]) Delalande, 340 (1841); Guerbet, Compt. rend. 118, 286 (1894). — [6]) Loc. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 594 (1897). — [8]) Ibid. 26, 3055 [9]) Bull. soc. chim. [3] 19, 462 (1898). — [10]) Ann. chim. phys. [7] 899).

β-Campholensäure



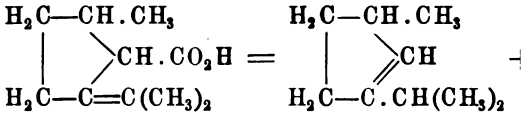
Campholen



Durch die Bredtsche Formel läßt sich die Bildung lävulinsäure und Oxalsäure fast ebensogut wie nach schen erklären. Die Anschauung von Bouveault stehung des erstgenannten Produktes besser, führt ab als Nebenprodukt der Oxydation, statt der tatsächli Oxalsäure.

Das Campholen siedet bei 133 bis 135° und bil helle Flüssigkeit von eigenartigem Geruch nach verhar Das spezifische Gewicht beträgt bei 20° 0,8034. Der K ist inaktiv, absorbiert Sauerstoff aus der Luft und add Jodwasserstoffsäure auf 280° erhitzt, liefert er nach (hydropseudokumol.

Pulegen, C_9H_{16}, wurde von Wallach[1]) durch lation der Pulegonsäure, sowie beim Erhitzen von P 180 bis 200° erhalten (siehe diese):



hierbei müßte zugleich eine Wanderung der doppelten finden. Der Körper siedet bei 138 bis 139° und zei spez. Gew. 0,7900. Mit Nitrosylchlorid verbindet es kristallinischen Nitrosochlorid, $C_9H_{16}(NO)Cl$, (Schme 75°), woraus Natriummethylat Chlorwasserstoff entzieht des Pulegenonoxims (S. 555).

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entst säure,

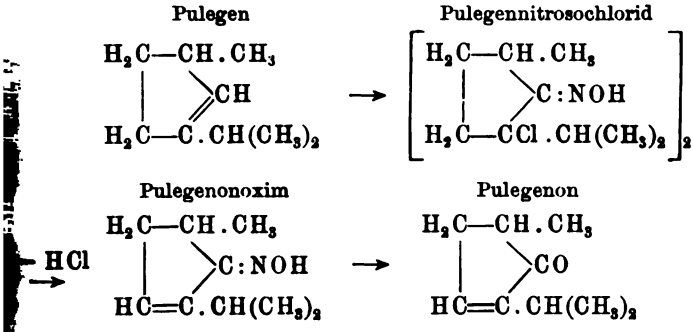
$$HO_2C.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO.CH(CH_3$$

welche bei weiterer Behandlung mit Natriumhypobromi säure und Isobuttersäure Methylbernsteinsäure und α säure liefert. Mit Chromsäure entsteht dagegen neben der Aceton, woraus die Konstitution der genannten Ketons sowie die des Pulegens hergeleitet wird.

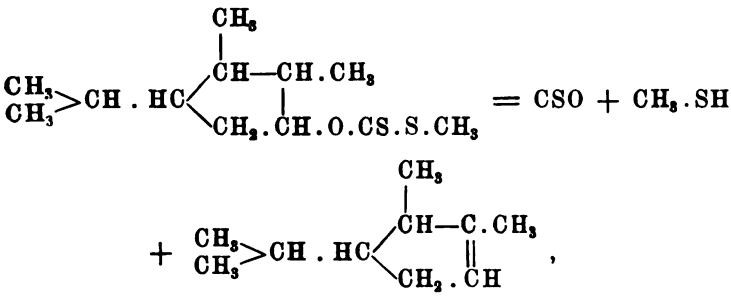
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 289, 353 (1896); 327, 131 (1903)

Die Identität des Dihydropulegenons (S. 492) mit dem Dihydro-[illegible]pherphoron, sowie die des Dihydropulegenols mit dem aus letzterem [illegible]vorgehenden sekundären Alkohol, Methyl-1-isopropyl-3-cyklopenta-[illegible]-2 (S. 482), bestätigt ebenfalls die Formel des Pulegens. Der S. 555 [illegible]wähnte Übergang des Pulegens in Pulegenon läßt sich in folgender [illegible]kürzter Art in Strukturformeln darstellen:



Thujamenthen, $C_{10}H_{18}$, ein höheres Homologe des Campholens [illegible]nd des Pulegens, entsteht vermittelst der Xanthogenatreaktion (S. 395) [illegible]us Thujamenthol (Tschugaeff[1]).



und würde daher Dimethyl-1, 2-isopropyl-3-cyklopenten-5 darstellen. Es siedet bei 157 bis 159° und besitzt das spez. Gew. $D_4^{20} = 0{,}8046$. Mit Äthylnitrit und Salzsäure in Eisessig zusammengebracht, bildet Thujamenthen ein kristallisiertes Nitrosochlorid.

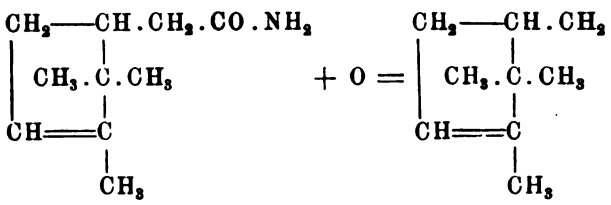
2. Amine der Cyklopentenreihe.

Durch Einwirkung von Kaliumhypobromit auf die Amide der α- und β-Campholensäure stellten Blaise und Blanc[2]) α- und β-Aminocampholen dar:

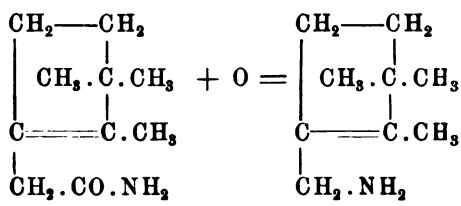
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 1485 (1904). — [2]) Compt. rend. 129, 106 (1899).

α-Campholensäureamid α-Aminocampholen



β-Campholensäureamid β-Aminocampholen



α-Aminocampholen, $C_9H_{17}N$, ist flüssig; es hat 185° und das spez. Gew. 0,8795 bei 15°. Das Hydroch .HCl, schmilzt bei 253°, das Harnstoffderivat, C_9H bei 119 bis 120°.

β-Aminocampholen, $C_9H_{17}N$, bildet eine riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunl Gew. bei 15° 0,8778. Sein Hydrochlorid schmilzt be der Harnstoff, $C_9H_{16}N.CO.NH_2$, bei 108 bis 109°.

Isomer mit diesen Basen (vgl. S. 158) sind die z ceenamine, $C_9H_{17}N$, die Blaise und Blanc[1]) durch beiden Camphoceennitrile mit Natrium und Alkohol erh

$$C_8H_{13}.CN + 4H = C_8H_{13}.CH_2.NH_2.$$

Ihre Konstitution ist bis jetzt unaufgeklärt geblieben.

α-Camphoceenamin siedet bei 204 bis 205°. chlorid, $C_9H_{17}N.HCl$, schmilzt unter Zersetzung bei 22 stoff, $C_9H_{16}N.CO.NH_2$, bei 118°.

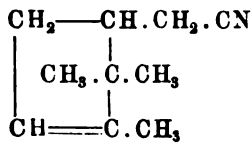
β-Camphoceenamin zeigt den Siedepunkt 195°. chlorid setzt sich mit Kaliumcyanat zu dem Harns .$CO.NH_2$, vom Schmelzp. 106 bis 107° um.

Homolog mit den Aminocampholenen und ähnlic sind die sogenannten Camphylamine, $C_{10}H_{19}N$. Sie α- und β-Campholensäurenitril durch Reduktion mit Alkohol:

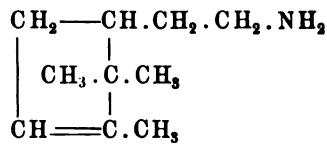
---

[1]) Compt. rend. 129, 886 (1899); Bull. soc. chim. [3] 2

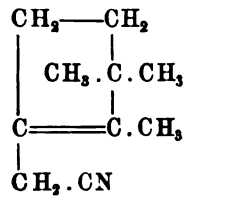
α-Campholennitril



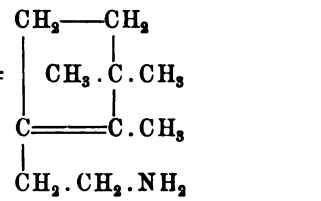
α-Camphylamin



β-Campholennitril



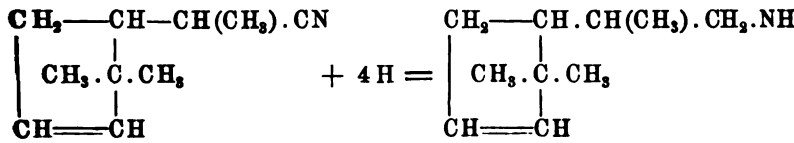
β-Camphylamin



α-Camphylamin[1]) siedet bei 194 bis 196°, zieht begierig Kohlensäure aus der Luft und zeigt schwache Rechtsdrehung (α_D in 1-dm-Rohr + 6°).

β-Camphylamin[2]) zeigt bei Atmosphärendruck den Siedepunkt 196 bis 198° und ist inaktiv.

Fencholenamin, $C_{10}H_{19}N$, entsteht ähnlich durch Reduktion des Fenchonitrils:



Es ist ein dünnflüssiges, stark riechendes Öl vom Siedepunkt 205° und ungesättigt. Die Benzoylverbindung, $C_{10}H_{18}.NH.CO.C_6H_5$, bildet aus Alkohol Kristalle, welche bei 88 bis 89° schmelzen (Wallach[3]).

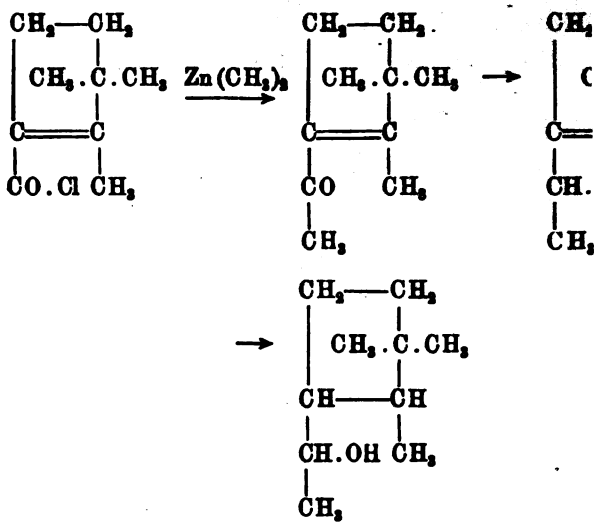
3. Ungesättigte Alkohole.

Pentamethyl-1,3,3,4,4-cyklopenten-1-ol-2, $C_5H_2(CH_3)_5.OH$, ist ein campherartig riechendes, in Wasser unlösliches Öl, welches bei 60 bis 62° unter 8 mm Druck siedet (Harries[4]).

Trimethyl-1,1,2-cyklopenten-2-methylcarbinol-3, $C_5H_4(CH_3)_3.CH(OH).CH_3$, bildet sich, neben dem gesättigten Alkohol, $C_5H_6(CH_3)_3.CH(OH).CH_3$, durch Reduktion des aus Isolauronolsäurechlorid und Zinkmethyl entstehenden Ketons:

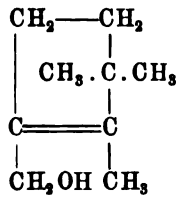
---

[1]) Goldschmidt und Koreff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1632, 3297 (1885); Goldschmidt u. Schulhoff, ibid. 19, 708 (1886); Tiemann, ibid. 29, 3008 (1896). — [2]) Derselbe, ibid. 30, 245 (1897). — [3]) Ann. Chem. Pharm. 269, 369 (1892). — [4]) Ibid. 296, 317 (1897).



und zwar durch Einwirkung von Natrium auf die ätherisc versetzte Lösung des Ketons. Der Alkohol ist ein borneo des Öl, welches bei gewöhnlichem Druck bei 205° siedet Gew. $D = 0{,}9650$ bei 15° zeigt. Der entsprechende gesi Trimethyl-1, 1, 2-cyklopentanmethylcarbinol-3, Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösun Siedepunkt 110 bis 112° (Druck 35 mm); spez. Gew. (Blanc[1]).

Isolauronylalkohol oder Trimethyl-2, 2, 3-cyl carbinol-4, $C_5H_4(CH_3)_3.CH_2OH$, entsteht durch Redu lauronylchlorides oder -aldehydes als campherartig riec keit vom Siedepunkt 197° und spez. Gew. 0,9023 bei 15°. hat folgende Konstitution (Blanc[2]):

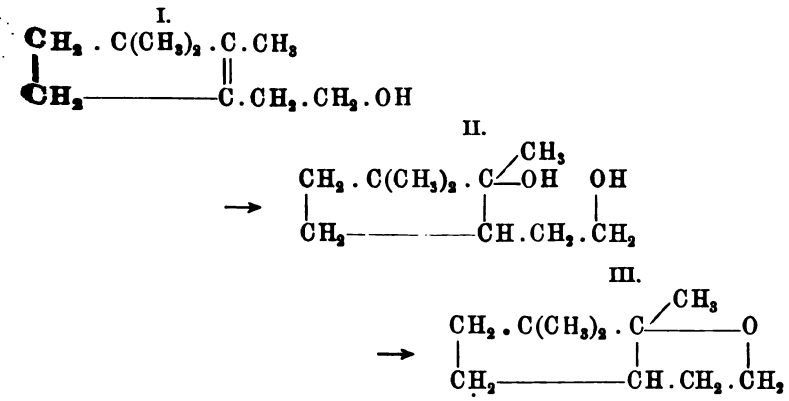


Wallach[3]) hat, einerseits aus Fencholenamin u Säure, andererseits durch Reduktion von Fencholensä Alkohole von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}.OH$, erhalte

[1]) Compt. rend. 124, 624 (1897); Ann. Chim. Phys. [7] 18, [2]) Ibid. [7] 18, 181 (1899). — [3]) Ann. Chem. Pharm. 284, 32 294 (1898).

[illegible]cholenalkohol und Isofencholenalkohol bezeichnet worden [illegible]. Letzteres ist eine angenehm riechende, bei 218° siedende Flüssig[illegible], deren Lösung in Eisessig durch konzentrierte Schwefelsäure rot [illegible]rbt wird. Der Fencholenalkohol siedet bei 94 bis 96° (Druck [illegible] mm) und scheint tertiäre Struktur zu besitzen.

Einen mit diesen Körpern isomeren Alkohol, das β-Campholenol-1, [illegible]$H_{17}OH$, hat Béhal[1]) durch Reduktion von β-Campholensäureäthyl[illegible]er mit Natrium und Alkohol gewonnen. Es ist eine schwach nach [illegible]mpher riechende Flüssigkeit, welche bei 215 bis 216° siedet und das [illegible]. Gew. $D^{20} = 0{,}9718$ besitzt. Das Acetat siedet bei 228 bis [illegible]9°. Beim Kochen des Alkohols (I.) mit 6proz. Schwefelsäure geht [illegible], über das bei 145° schmelzende β-Campholandiol (II.), in [illegible] Campholenoxyd, $C_{10}H_{18}O$, (III.), welches bei 180 bis 182° [illegible]det, über:



Vermittelst der Grignardschen Reaktion hat Béhal[2]) ferner Dialkylderivate des β-Campholenols dargestellt.

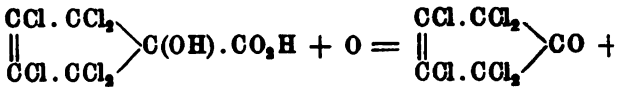
4. Ungesättigte Ketone.

a) Monoketone.

Cyklopenten-3-on-1, C_5H_6O, wurde von Looft[3]) durch trockene Destillation des Calciumsalzes der Δ^3-Dihydromukonsäure in kleiner Menge erhalten, aber nicht näher untersucht.

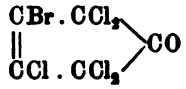
Sein Hexachlorsubstitutionsprodukt, das γγ-Hexachlorketo-[illegible]r-penten oder Hexachlorcyklopenten-3-on-1, C_5Cl_6O, stellten Zincke und Küster[4]) dar durch Oxydation von Hexachlorpenten-3-oxy-1-carbonsäure-1 mit Chromsäure oder unterbromigsaures Natrium

[1]) Compt. rend. **138**, 280 (1904). — [2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 461 (1904). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1541 (1894). — [4]) Ibid. **23**, 812, 2203 (1890); **24**, 926 (1891).



Auch entsteht es durch Erhitzen von Hexachlor-o-dike 300°. Es kristallisiert in großen monoklinen Tafeln, schmelzen, bei 235,5° unzersetzt sieden (Druck 740 mm gewöhnlicher Temperatur merklich flüchtig sind.

Ein Monobromderivat der Konstitution

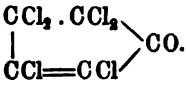


bildet sich dagegen durch Oxydation der Hexachlorpent Hexachlorpenten-2-oxy-1-carbonsäure-1 mit Brom ode bromit [1]):

$$C_5Cl_6(OH).CO_2H + Br_2 = C_5Cl_5BrO + CO_2 +$$

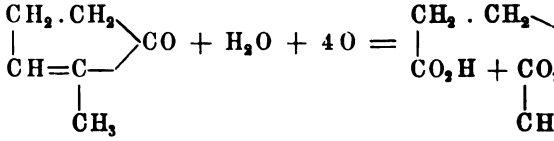
Das Keton schmilzt bei 102°.

$\beta\gamma$-Hexachlorketo-R-penten oder Hexachlor 2-on-1, C_5Cl_6O, bildet sich ähnlich bei der Behandl sauren Lösung von $\beta\gamma$-Hexachlor-R-pentenoxycarbonsä säure (Zincke und Küster [2]) und hat die Konstitution



Durch Destillation im Vakuum gereinigt, stellt es rh dar, welche bei 31,5° schmelzen und unter 80 mm Dru 158° sieden.

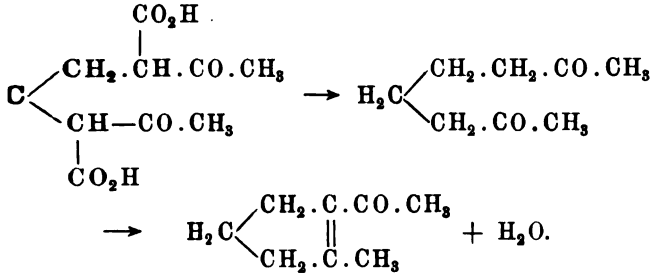
Methyl-1-cyklopenten-1-on-5, C_6H_8O, isol aus der bei 160 bis 180° siedenden Fraktion des Holzö in reinem Zustande bei 157° und ist ein gewürzig rie flüssiges Öl vom spez. Gew. 0,9807 bei 16°. Es verb Natriumbisulfit zu einer leicht löslichen Verbindung. $C_6H_8:NOH$, schmilzt bei 128°. Durch Kaliumperman sich das Keton zu Essigsäure, welche eine Methylgruppe, steinsäure, welche die Ringketonbindung anzeigt:



Methyldehydropentenmethylketon oder Meth 2-cyklopenten-1. $C_5H_5(CH_3)(.CO.CH_3)$, kommt

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 2204 (1890). — [2]) (1888). — [3]) Ibid. 27, 1538 (1894); Ann. Chem. Pharm. 275,

odukten von Diacetyladipinsäureester vor und bildet sich wohl mediär entstandenem Oktandion-2,7 durch Wasserabspaltung

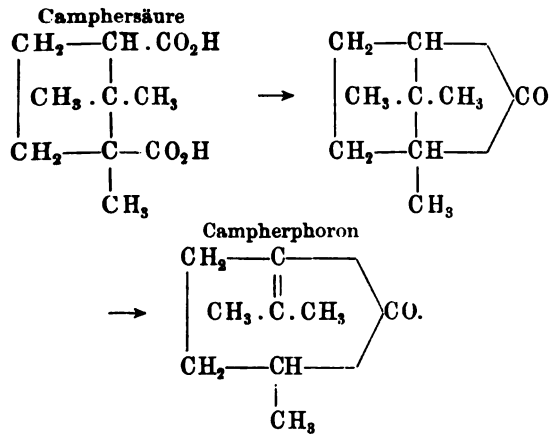


Keton siedet bei 191°, riecht stark nach Campher und bildet 36° schmelzendes Oxim, $C_8H_{11}:NOH$[1]).

mpherphoron, $C_9H_{14}O$, wurde zuerst von Gerhardt und dart[2]) durch Destillation von camphersaurem Calcium erhalten:

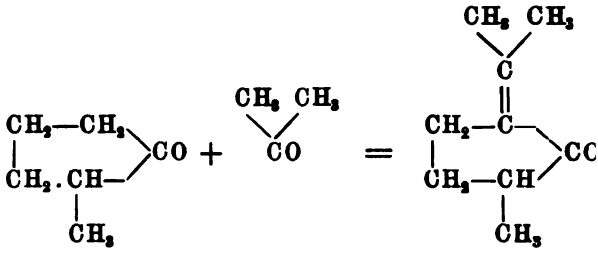
$$C_8H_{14}\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}Ca = CaCO_3 + C_3H_{14}:CO,$$

let sich auch durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelf Campher bei 100°[3]). Durch eine Reihe von Untersuchungen, ehrere Forscher[4]) beteiligt waren, wurde der Körper als Cyklorivat erkannt, indem die zu erwartende bicyklische Ketoneine Spannung hervorbringt, welche die Aufspaltung der Brücke phers bewirkt:

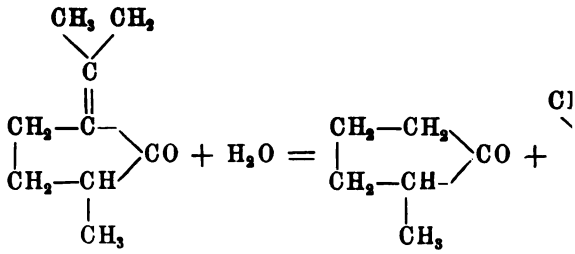


Perkin jun., Chem. News 60, 266 (1889). — [2]) Ann. Chem. Pharm. (1849). — [3]) Chautard, Jahresber. 1857, 483; Schwanert, Ann. Pharm. 123, 298 (1862). — [4]) Fittig, ibid. 112, 311 (1859); V. Meyer, deutsch. chem. Ges. 3, 117, (1870); Semmler, ibid. 25, 3520 (1892); s und Eppens, ibid. 25, 260 (1892); 26, 810 (1893); Bredt und berg, Ann. Chem. Pharm. 289, 1 (1896); Kerp, ibid. 290, 143 Harries und Matfus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1343 (1899).

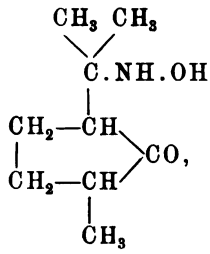
Letztere von Bredt gegebene Formel wurde durch die Campherphorons seitens Bouveaults als richtig erwies nämlich durch Kondensation von α-Methylcyklopentanon Gegenwart von Natriumäthylat erhalten[1]):



Campherphoron ist eine pfefferminzartig riechend welche bei 200 bis 205° bei gewöhnlichem Druck, unt 82 bis 83° siedet; $D_4^{20} = 0{,}9305$. Durch Kaliumperman α-Methylglutarsäure, Ameisensäure und Essigsäure. I Brom erzeugt ein Tribromid, welches bei 48° schmilzt Eppens). Durch Einwirkung von schmelzendem Kali v phoron in Aceton und Methyl-1-pentanon gespalten (W a



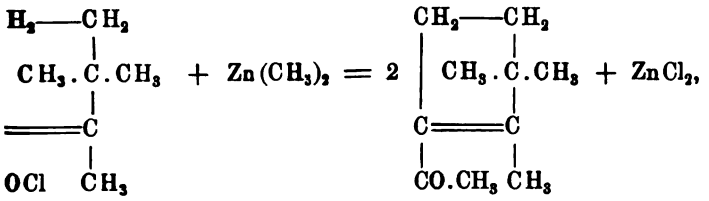
Bei der Einwirkung von Hydroxylamin wird dieses doppelte Bindung addiert, unter Bildung einer Hydr verbindung:



welche bei 119 bis 120° schmilzt (Harries und Matfus). Oxim ist ein dickes Öl (Wallach).

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 160 (1900). — [2]) Ann. Chem 318 (1904).

in ungesättigtes Keton, $C_{10}H_{16}O$, mit einer extracyklischen Keton-
ist das von Blanc[1]) durch Einwirkung von Isolauronolsäure
akmethyl dargestellte Trimethyl-1,1,2-acetyl-3-cyklo-
n-2:



olauronolketon. Es ist eine angenehm campherartig riechende
keit, welche bei 202° siedet und bei 15° das spez. Gew. 0,9404
Sein Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, schmilzt bei 65°.

legenon, $C_9H_{14}O$, mit Campherphoron isomer, entsteht aus dem
Kohlendioxyabspaltung von Pulegensäure gebildeten Kohlen-
toff Pulegen, C_9H_{16}, durch folgende Reaktionen (Wallach,
nn und Thede[2]):

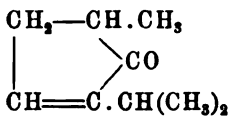
säure Pulegen Pulegennitrosochlorid Pulegennitrolpiperidid

$$C_9H_{15}O_2H \longrightarrow C_9H_{16} \longrightarrow [C_9H_{16}Cl.NO]_2 \longrightarrow C_9H_{16}(NO).NC_5H_{10}$$

Pulegenonoxim Pulegenon

$$\xrightarrow{Na.OCH_3} C_9H_{14}:NOH \longrightarrow C_9H_{14}O.$$

s bei 237 bis 242° siedende Oxim mit verdünnter Schwefelsäure
, so resultiert das Pulegenon, welchem Wallach die Kon-



ethyl-5-isopropyl-2-cyklopenten-2-ons-1 beilegte (vgl. S. 492).
t bei 189 bis 190° und zeigt das spez. Gew. 0,914 bei 20°.

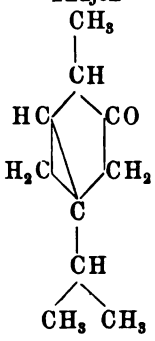
thujon, $C_{10}H_{16}O$, ist ein höheres Homologe des Campher-
und Isopulegenons. Es entsteht beim Kochen des isomeren
(S. 187) mit Schwefelsäure (1:2) (Wallach[3]), siedet bei 230
°, besitzt das spez. Gew. 0,9285 und ist gegen Kaliumperman-
ngesättigt.

s Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, wird sowohl aus Isothujon und Hydr-
n, wie aus Thujonoxim mit Schwefelsäure erhalten und schmilzt
°. Ferner wird das Isothujon durch zwei Semicarbazone,
$:N.NH.CO.NH_2$, die bei 208 bis 209° bzw. 184 bis 185°
en, charakterisiert.

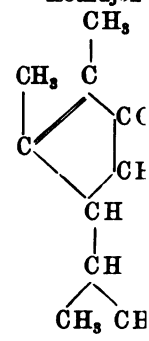
Compt. rend. **124**, 624 (1897); Ann. chim. phys. [7] **18**, 181 (1899).
nn. Chem. Pharm. **327**, 125 (1903). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges.
(1895); **30**, 426 (1897); Ann. Chem. Pharm. **286**, 101 (1895).

Nach Semmler[1]) hätte Isothujon die Konstitutio
1, 2-isopropyl-3-cyklopenten-1-ons-5, welches aus
Thujon unter Aufspaltung des Trimethylenringes entst

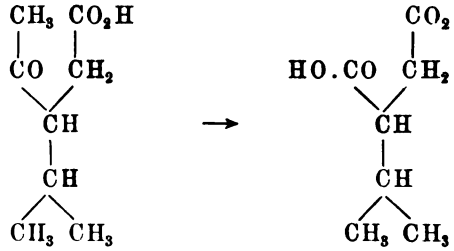
Thujon



Isothujon



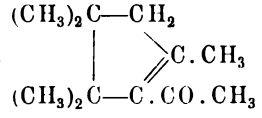
Diese Vermutung wird durch den Gang seiner Oxydati
thujon liefert nämlich zunächst mit Kaliumpermangana
$C_{10}H_{16}O_3$, welches weiter oxydiert in eine Ketonsäure
geht; diese wird von Semmler als Isopropyllävulinsäu
da sie mit alkalischer Bromlösung in Isopropylbernstei



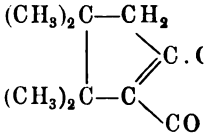
Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol geht
gesättigten Alkohol, Thujamenthol (S. 483), $C_{10}H_{19}.O$
mit Chromsäure oxydiert, das gesättigte Keton, Thuja
$C_{10}H_{18}O$, liefert.

Zwei ungesättigte, höher molekulare Ketone der
nämlich das Desoxymesityloxyd, $C_{12}H_{20}O$, (Formel
phoron, $C_{18}H_{30}O$ (Formel II.):

I.



und II.



wurden von Harries und Hübner[2]) durch Reduktion
oxyds und Phorons mit Natriumamalgam erhalten.

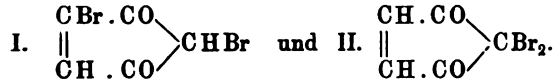
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 275 (1900). — [2]) A
296, 295 (1897).

Das Desoxymesityloxyd ist ölig, siedet bei 210 bis 230° und gt zwei stereomere Oxime, α- und β-, welche beide bei 156 bis schmelzen, sich aber durch ungleiche Löslichkeit in Wasser unter- den.

Das Desoxyphoron bildet Nadeln, welche bei 108 bis 109° elzen.

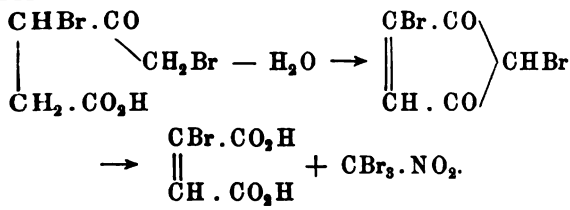
b) Ungesättigte Diketone.

Ein Diketocyklopenten ist nicht bekannt. Dagegen erhielten lff und Rüdel[1]) durch Einwirkung von konzentrierter Schwefel- e auf Dibromlävulinsäure zwei isomere Dibromderivate des Cyklo- en-4-dions-1, 3, von folgender Konstitution:

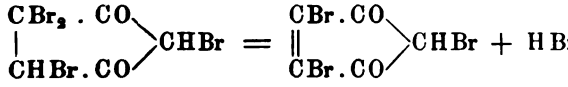


Dibrom-2, 5-cyklopenten-4-dion-1, 3, $C_5H_2Br_2O_2$, welchem lff und Rüdel die Konstitution I. beilegten, entsteht durch Er- en der Dibromlävulinsäure mit konzentrierter Schwefelsäure und llisiert aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 99°. Seine ng erhellt aus dem folgenden Schema, durch welches auch die Salpetersäure eintretende Oxydation des Körpers zu Bromfumar- und Brompikrin erläutert wird:

Dibromlävulinsäure



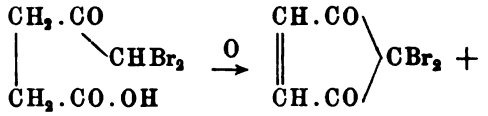
Das Dibromcyklopentandion nimmt leicht zwei Bromatome auf Bildung eines Dibromides, $C_5H_2Br_4O_2$ (Schmelzp. 87°), welches ch Kochen mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung Bromwasser- f abspaltet, unter Bildung des Tribrom-2, 4, 5-cyklopenten-4- ns, $C_5HBr_3O_2$, welches bei 116,5° schmilzt:



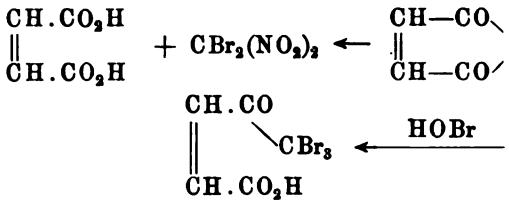
Dibrom-2, 2-cyklopenten-4-dion-1, 3, $C_5H_2Br_2O_2$, bildet sich gen am besten unter Anwendung von rauchender Schwefelsäure 100°. Es scheidet sich aus Alkohol in rechtwinkeligen Tafeln mit

[1]) Ann. Chem. Pharm. 294, 183 (1897).

bittermandelölartigem Geruch aus, deren Schmelzpunk
Seine Bildung setzt voraus, daß die δδ-Dibromlävulins
auftritt:



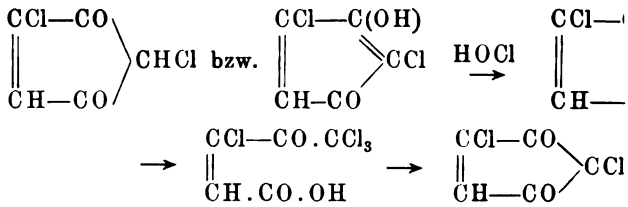
Von Salpetersäure wird letzterer Körper zu Fum
bromdinitromethan oxydiert. Nebenbei findet eine
Ringes, unter Anlagerung von unterbromiger Säure, st



Brom wird auch von diesem Dibromcyklopentendio
Das Dibromid, $C_5H_2Br_4O_2$, schmilzt bei 83° und wird
Natriumacetat und Alkohol zu einem ungesättigten
dem Tribrom-2, 2, 4-cyklopenten-4-dion-1, 3, C_5HB
120°), verwandelt.

Wendet man statt des Dibromderivates der Lävuli
lävulinsäure an, so entsteht das

Dichlor-2, 5-cyklopenten-4-dion-1, 3, $C_5H_2($
früher von Zincke und Fuchs[1]) aus Pentachlora
$CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl_2.CO_2H$, durch Einwirkung voi
erhalten wurde. Der Körper bildet aus Benzin seidenglä
vom Schmelzp. 89°. Seine Lösung in Eisessig liefert
eine Tetrachloracetylkrotonsäure, welche durch Soda ode
Schwefelsäure wieder einer Ringschließung unterliegt, in
2, 2, 5-cyklopenten-4-dion-1, 3, $C_5HCl_3O_2$, gebildet
bei 69° schmilzt:



Das mit letzterem isomere symmetrische oder Tri
cyklopenten-4-dion-1, 3, $C_5HCl_3O_2$, entsteht aus d

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 513 (1893).

...ylkrotonsäure, von der Formel $CHCl_2.CO.CCl:CCl.CO_2H$, durch ...wirkung von Schwefelsäure:

$$\begin{matrix} CCl.CO.CHCl_2 \\ \| \\ CCl.CO.OH \end{matrix} = \begin{matrix} CCl.CO \\ \| \\ CCl.CO \end{matrix}\!\!>\!CHCl + HClO.$$

...schmilzt bei 49 bis 50° (Zincke und Fuchs).

Auch höher chlorierte Cyklopentenone, sowie Methylderivate derselben sind von Zincke und seinen Schülern dargestellt worden [1]).

5. Ungesättigte Säuren.

a) Monocarbonsäuren.

Cyklopenten-1-carbonsäure-1, $C_5H_7.CO_2H$, wurde von Wislicenus und Gärtner [2]) durch Behandlung von Cyklopentanolcarbonsäure-1 mit Jodwasserstoff, von Perkin jun. und Haworth [3]) durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Ester der Brom-1-cyklopentancarbonsäure-1 mittels Kalilauge, von v. Baeyer und Liebig [4]) durch Oxydation des Aldehyds der Säure (s. unten) und endlich von Dieckmann [5]) durch Wasserabspaltung vermittelst Schwefelsäure, Einwirkung von Jodwasserstoff sowie durch Destillation der Cyklopentanol-1-carbonsäure erhalten. Sie hat die Konstitution:

$$H_2C\!\!<\!\begin{matrix} CH_2.C.CO_2H \\ \| \\ CH_2.CH \end{matrix}$$

...und kristallisiert aus Wasser in Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 120°, ist der Benzoësäure sehr ähnlich und sublimiert wie diese leicht. Eine mit Kupferacetat versetzte Lösung gibt beim Kochen ein weißliches Pulver, in der Kälte erzeugt Kupferacetat schön blaue Nadeln.

Das 2-Bromderivat, $C_5H_6Br.CO_2H$, wird durch Eintragen von Dibrom-1,2-cyklopentandicarbonsäure-1,2 in kochendes alkoholisches Kali erhalten (Perkin und Haworth):

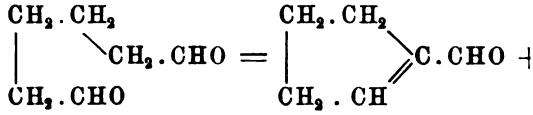
$$H_2C\!\!<\!\begin{matrix} CH_2.CBr.CO_2H \\ | \\ CH_2.CBr.CO_2H \end{matrix} + KOH = H_2C\!\!<\!\begin{matrix} CH_2.C.CO_2H \\ \| \\ CH_2.CBr \end{matrix} + KBr + H_2O + CO_2.$$

Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und bildet daraus Kristalle, welche gegen 130° schmelzen.

---

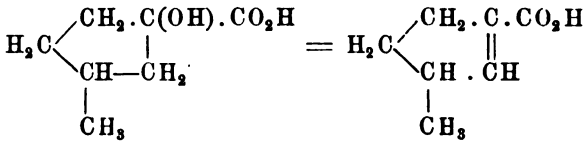
[1]) Loc. cit., sowie Ber. d. deutsch. chem Ges. **24**, 916, 924 (1891); **25**, 2227 (1892); **26**, 513, 1666 (1893); Ann. Chem. Pharm. **299**, 367 (1898). — [2]) Ibid. **275**, 333 (1893). — [3]) Journ. Chem. Soc. **65**, 101 (1894). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2108 (1898). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **317**, 66 (1901).

Das Aldehydo-1-cyklopenten-1, $C_5H_7.CHO$, Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Dioxykorksäure in Essigsäure und verdünnter Phosphorsäure, und zwar als produkt primär gebildeten Adipinaldehyds (v. Baeyer u



Der Aldehyd ist eine nach Benzaldehyd stechend rie keit und ist in Wasser leicht löslich. Sein Semicarbaz kristallisiert aus Wasser in sechsseitigen Blättchen vo

Methyl-3-cyklopenten-1-carbonsäure-1, CH wurde von Dieckmann[2]) durch Destillation der ents sättigten Oxy-1-carbonsäure bei gewöhnlichem Druck er



Sie kristallisiert aus heißem Wasser und schmilzt Calciumsalz, $(C_7H_9O_2)Ca + 4H_2O$, bildet Kristallkru

Mit obiger Säure isomer ist die Cyklopentan carbonsäure, $C_5H_8:CH.CO_2H$, deren bei 82 bis 84° (siedender Äthylester, $C_5H_8:CH.CO_2C_2H_5$, durch Erhitzen Cyklopentanol-1-essigsäure-1 mit Kaliumsulfat entsteht (Die freie Säure kristallisiert in schuppenförmigen K Schmelzp. 49 bis 50°. Sie vermag zwei Atome Brom das entstehende Dibromid, $C_7H_{10}Br_2O_2$, schmilzt bei 8 $C_7H_{11}NO$, bei 144°. Bei der Oxydation geht die Sä pentanon über, woraus ihre Konstitution hervorgeht.

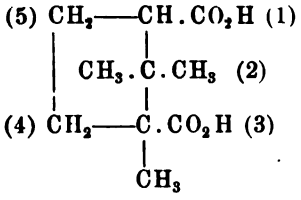
Ähnlich entsteht aus Methyl-3-cyklopentanol-1-ca Methyl-3-cyklopentanmethylidencarbonsäure-1 $:CH.CO_2H$, eine nach Fettsäuren riechende Flüssigkeit, 11 mm Druck bei 128° siedet.

Von der Camphersäure leiten sich, unter Abspaltu Carboxyls, eine Reihe isomer ungesättigter Säuren, C_9H_{14} drei Methyle an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen d enthalten. Es sind dies die α-Campholytsäure, Lau die γ-Lauronolsäure oder allo-Campholytsäure lauronolsäure. Sie stehen in folgendem Verhältnis zu

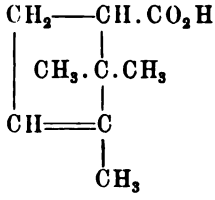
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 2107 (1898). — [2]) Ann. 317, 77 (1901). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 34, 17 (Centralbl. 1902, I. 1222.

...re, von welcher sie sich herleiten [die Bezeichnung der Substituenten ...lgt nach dem bei der Camphersäure (S. 515) befolgten Schema]:

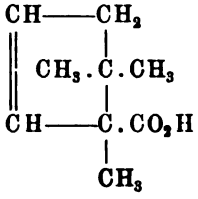
Camphersäure
(Trimethyl-2, 2, 3-cyklopentan-dicarbonsäure-1, 3)



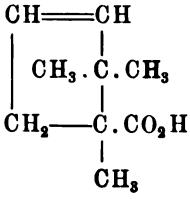
α-Campholytsäure
(Trimethyl-2, 2, 3-cyklopenten-3-carbonsäure-1)



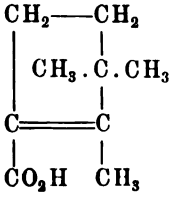
Lauronolsäure
(Trimethyl-2, 2, 3-cyklopenten-4-carbonsäure-3)



γ- oder allo-Campholytsäure
(Trimethyl-2, 2, 3-cyklopenten-5-carbonsäure-3)



Isolauronolsäure (β-Campholytsäure oder Trimethyl-2, 2, 3-cyklopenten-3-carbonsäure-4)



α- oder cis-trans-Campholytsäure, $C_9H_{14}O_2$, (Konstitution siehe oben), wurde als Äthylester von Walker[1]) durch Elektrolyse von Natrium-α-äthylcamphorat (S. 198) erhalten. Sie ist eine bei 240 bis 242° siedende ölige Flüssigkeit von der Dichte $D_4^{15} = 1{,}017$ und dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -5^0$. Mit Brom entsteht ein Dibromid, $C_9H_{14}Br_2O_2$, welches bei 113 bis 114° schmilzt und durch Lösen in Soda in Kohlendioxyd sowie einen bromierten Kohlenwasserstoff zerfällt:

$$C_8H_{13}Br_2.COONa = NaBr + CO_2 + C_8H_{13}Br.$$

Beim Stehen mit Schwefelsäure geht die α-Campholytsäure in Isolauronolsäure (vgl. S. 563) über.

Der Äthylester, $C_8H_{13}.CO_2C_2H_5$, siedet bei 212 bis 213°.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 458 (1893); Journ. Chem. Soc. **63**, 498 (1893); Noyes, Amer. Chem. Journ. 16, 500 (1895); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 547 (1895).

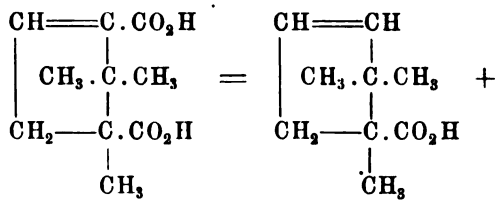
Lauronolsäure, $C_9H_{14}O_2$, von obiger Konstitutio von Fittig und Woringer[1]) durch Destillation von (S. 523), ferner durch Erhitzen von camphansaurem Bar Wasser auf 200°, sowie durch Kochen des α-Bromcampher mit Wasser erhalten. Aschan[2]) fand, daß sowohl das säureanhydrid wie auch die α-Bromisocamphersäure b 1 Mol. Soda eine bessere Ausbeute an Lauronolsäure g dem reiner ist. Die Lauronolsäure siedet bei 128 b 10 mm) und in reinem Zustande unter gewöhnlichem I Beim Stehen geht sie, besonders wenn Mineralsäuren zu wenn man sie in unreinem Zustande destilliert, etwa zu isomere Campholakton (S. 499) über. Die Dichte b 1,0177. Die Säure ist rechtsdrehend: $\alpha_D = + 199°$ bei 19°.

Das Calciumsalz, $(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 3H_2O$, ist charakteristisch und kristallisiert beim freiwilligen V wässerigen Lösung in dendritisch verzweigten Prismen.

Das Amid, $C_8H_{13}.CO.NH_2$, ist in Wasser siem bildet stark glänzende, an der Luft verwitternde Blätt 72° schmelzen.

Die entsprechende racemische α-Campholyts Noyes und Blanchard[3]) erhalten worden. Sie ist fe Schmelzp. 31°. Sie wurde in der letzten Zeit von Perkin auch synthetisch dargestellt.

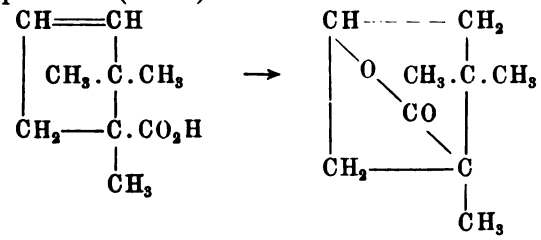
allo-Campholytsäure, $C_9H_{14}O_2$, ist auch γ- (Noyes[5]) und schlechtweg Lauronolsäure (Bredt[6]) g Ihren bei 204° siedenden Äthylester, $C_8H_{13}.CO_2C$ Walker und Henderson[7]) zuerst bei der Elektrolyse camphersaurem Kalium. Sie entsteht auch durch trock von Dehydrocamphersäure[6]):



Die allo-Campholytsäure ist ein Öl, welches bei 233 b

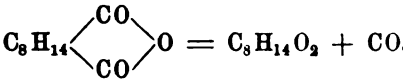
[1]) Ann. Chem. Pharm. **227**, 1 (1885). — [2]) Acta Soc. s Nr. 5, 198, 211 (1895); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 35 Tiemann und Tigges, ibid. **33**, 2944 (1900); Bredt, Houl ibid. **35**, 1288 (1902). — [3]) Amer. Chem. Journ. **26**, 281 (19 Centralbl. **1903**, I, 923; Journ. Chem. Soc. **85**, 128 (1904). deutsch. chem. Ges. **28**, 547 (1895). — [6]) Bredt, Houben u **35**, 1288 (1902). — [7]) Journ. chem. Soc. **67**, 337 (1895).

spez. Gew. $D_4^{18} = 0{,}993$, das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +57{,}4^0$. Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure geht sie in gewöhnliches Campholakton (S. 499) über:

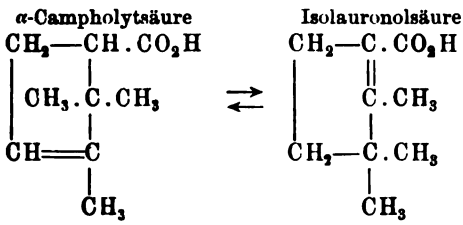


Das Calciumsalz hat die Zusammensetzung $(C_9H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$.

Isolauronolsäure, $C_9H_{14}O_2$, wurde zuerst von Walker[1]) als amphotetische Säure beschrieben und als Nebenprodukt bei der Elektrolyse von o-äthylcamphersaurem Natrium, als Umlagerungsprodukt primär gebildeter α- oder cis-trans-Campholytsäure (s. oben) erhalten. Sie entsteht ferner durch Erhitzen von Sulfocamphylsäure auf 210 bis 220° für sich, mit überhitztem Wasserdampf (Königs und Hörlin[2]) oder auch mit Natronlauge (Perkin jun.), durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid (Blanc[3]),



sowie endlich durch Umlagerung der α-Campholytsäure mit verdünnter Schwefelsäure. Dabei findet eine Pinakolinumlagerung statt, unter Wanderung einer Methylgruppe und der doppelten Bindung (Blanc):



Die Reaktion ist unter gewissen Umständen auch in entgegengesetzter Richtung durchführbar (vgl. das theoretische hierüber S. 217 ff.). Die Synthese der Isolauronolsäure wurde kürzlich von Perkin jun. und Thorpe[4]) dadurch bewirkt, daß sie die synthetisch dargestellte α-Campholytsäure in die Isolauronolsäure umlagerten.

[1]) Journ. Chem. Soc. **63**, 498 (1893); **67**, 337 (1895); **69**, 748 (1896); **77**, 374 (1900). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 813 (1893). — [3]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 1191 (1896); Ann. chim. phys. [7] **18**, 181 (1899); vgl. auch Perkin jun., Proc. Chem. Soc. **1896**, 191; Journ. Chem. Soc. **73**, 796 (1898); Bouveault, Bull. soc. chim. [3] **19**, 462 (1898). — [4]) Proc. Chem. Soc. **19**, 61 (1903); Journ. Chem. Soc. **85**, 128 (1904).

Die Isolauronolsäure ist fest. Sie siedet bei 753 mm Druck b 245°[1]), kristallisiert aus verdünntem Alkohol oder Essigsäure in schön glänzenden Prismen, welche bei 133 bis 135° schmelzen. Sie ist i aktiv und läßt sich nicht in aktive Komponenten spalten.

Beim Bromieren nimmt die Isolauronolsäure zwei Atome Brom a unter Bildung der Dibromisolauronolsäure, welche in weißen, bei 1 bis 140° schmelzenden Blättern kristallisiert. Sämtliche Derivate d Isolauronolsäure sind inaktiv.

Folgende Ester sind von Blanc dargestellt worden:

	Siedepunkt Grad	D_4^{15} =
Methylester, $C_8H_{13}.CO_2CH_3$	203—204	0,9874
Äthylester, $C_8H_{13}.CO_2C_2H_5$	214	0,9613
Propylester, $C_8H_{13}.CO_2C_3H_7$	232—233	0,9665
Isobutylester, $C_8H_{13}.CO_2C_4H_9$	241—243	0,9441
Isoamylester, $C_8H_{13}.CO_2C_5H_{11}$	260	0,9378
Phenylester, $C_8H_{13}.CO_2C_6H_5$	300	Schmp. 24
	Schmp.	
α-Naphtylester, $C_8H_{13}.CO_2C_{10}H_7$	82	
β-Naphtylester, $C_8H_{13}.CO_2C_{10}H_7$	82	

Das Chlorid der Isolauronolsäure, $C_8H_{13}.COCl$, stellt eine bewe liche, bei 212 bis 214° siedende Flüssigkeit dar.

Das Amid, $C_8H_{13}.CO.NH_2$, ist in Wasser unlöslich und bild trikline Kristalle vom Schmp. 129 bis 130°.

Das Anilid, $C_8H_{13}.CO.NHC_6H_5$, schmilzt bei 104°, das Hydra zid, $C_8H_{13}.CO.NH.NH_2$, bei 130°.

Außer den oben erwähnten vier isomeren Säuren sind noch dr andere derselben Formel $C_9H_{14}O_2$ bekannt geworden, deren Konstitutio aber noch unsicher bzw. unbekannt ist.

Noyes und Blanchard[2]) erhielten aus der inaktiven α-Bro dihydro-α-campholytsäure durch Bromwasserstoffabspaltung die Δ^3-Cam pholytsäure:

$$C_9H_{15}BrO_2 = HBr + C_9H_{14}O_2$$

welche bei 90 bis 91° schmilzt.

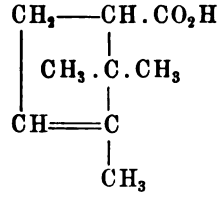
Camphoceensäure, $C_9H_{14}O_2$, wurde durch Verseifen ih Nitriles bzw. Amides als feste Masse erhalten (Jagelki[3]), welche b 54° schmilzt und bei 145° unter 14 mm Druck siedet. Das Calciu

[1]) Zelinsky und Lepeschkin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**, (1902); Chem. Centralbl. **1902**, I. 33. — [2]) Amer. chem. Journ. **26**, (1901); Chem. Centralbl. **1901**, II. 927. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1506 (1899).

$(C_9H_{13}O_2)_2Ca$, bildet kleine, filzige Nadeln. Das Nitril, C_8H_{13} ildet sich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Oxim des enilons. $C_9H_{14}O$, (S. 157). Es ist ein wasserklares Öl von m Geruch, welches unter 15 mm Druck bei 95 bis 100° siedet. nid, $C_8H_{13}.CO.NH_2$, schmilzt bei 155°.

i der Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung ent- guter Ausbeute die Dihydroxycamphoceensäure, C_8H_{13} CO_2H, in Form weißer, durchsichtiger Kristalle, die bei 163° en. Beim Destillieren im Vakuum spaltet letztere ein Molekül ab. unter Bildung zweier Produkte. Das eine ist saurer Natur llt eine Ketonsäure, die Camphoceonsäure, $C_9H_{14}O_3$, dar, bei 173° schmilzt und die Oximsäure, $C_9H_{14}(NOH)O_2$, gibt 150 bis 156° unter Zersetzung). Das zweite Produkt ist und hat sich als ein Lakton, das Oxycamphoceanlakton, s (Schmp. 58°) erwiesen. Durch Oxydation mit Salpetersäure Dihydroxysäure in $\alpha\alpha$-Dimethyltricarballylsäure über.

gelki legte der Camphoceensäure die Konstitution

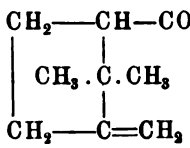


lche indes der α-Campholytsäure zukommt (vgl. S. 217 u. 220). und Blanc[1]) haben gezeigt, daß aus dem Camphenilon in der ei isomere Camphoceennitrile entstehen, die ferner zu zwei iso-Camphoceensäuren hydrolysiert werden, von denen die eine fest it der obigen Säure von Jagelki identisch, die zweite flüssig eine von beiden war mit der α-Campholytsäure identisch.

ie Infracampholensäure, $C_9H_{14}O_2$, entsteht beim Verseifen gesättigten Nitriles, $C_8H_{13}.CN$, welches Forster[2]) durch Be- ng des Anhydrides des Bromnitrocamphans mit wässeriger Natron- rhielt. Sie ist ein dickes Öl vom Siedepunkt 239° und ist optisch . Beim Behandeln mit Brom entsteht das bei 125° schmelzende mid, $C_9H_{14}Br_2O_2$, mit verdünnter Schwefelsäure geht sie in Iso- olsäure über. Da das Nitril der Infracampholensäure bei der tion dasselbe Amin, das α-Campholenamin liefert, welches aus mid der α-Campholensäure mit Natriumhypobromit entsteht, so n beide Körper nahe verwandt zu sein. Forster legt der mpholensäure folgende Konstitution bei:

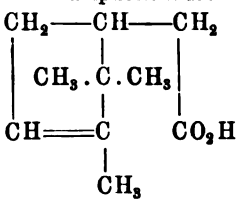
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 164 (1900). — [2]) Journ. Chem. Soc. 79, 108

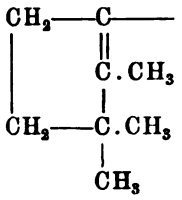


Vom Campher leiten sich auch die Campholensäu folgende Konstitutionsformeln zukommt (vgl. S. 221):

α-Campholensäure



β-Campholens



α-Campholensäure. Nägeli[1]) fand 1883, da oxim bei der Einwirkung von Acetylchlorid Wasser Bildung eines „Anhydrides“:

$$C_{10}H_{16}:N.OH = C_{10}H_{15}N + H_2O,$$

welches den Nitrilen verwandt sein müßte, da es be Alkalien Ammoniak entwickelt. Kurz darauf konnten und Zürrer[2]) zeigen, daß tatsächlich ein Nitril von setzung $C_{10}H_{15}N$ vorlag, welches Campholennitril und bei 254 bis 255° siedete. Als Zwischenprodukt w nannte Isocampheroxim beobachtet, welches sich a schmelzende Amid der Campholensäure, $C_9H_{15}.CO.NH$ der Säure nämlich, die bei der Hydrolyse des Nitrils en

Die Campholensäure wurde später von W. Thiel[3]) u näher untersucht (vgl. S. 220). Sie wird am besten Verseifen des Nitrils mit alkoholischem Kali gewonnen[5]), (unter 10 mm Druck bei 140 bis 142°), hat bei 0° das sp und ist rechtsdrehend. Beim anhaltenden Kochen zerfäll dioxyd und Campholen.

Der Äthylester, $C_9H_{15}.CO_2C_2H_5$, siedet bei 222

β-Campholensäure, $C_{10}H_{16}O_2$. Das gegen Nitril dieser Säure, $C_9N_{15}.CN$, entsteht durch Einwirl zentrierten Säuren, insbesondere Jodwasserstoffsäure, a pholennitril[6]); auch das Campheroxim geht durch letzte das β-Campholennitril über. Durch Verseifen des Nitri

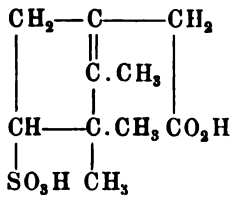
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2982 (1883). — [2]) (1884). — [3]) Ibid. **26**, 922 (1893). — [4]) Ibid. **28**, 1079 (1896); **30**, 404 (1897). — [5]) Bull. soc. chim. [3] **13**, 842 (1895 Compt. rend. **119**, 799 (1894); **120**, 927 (1895); Tiemann, chem. Ges. **28**, 1082 (1895).

[illegible]° schmelzenden Amides, $C_9H_{15}.CONH_2$, mit alkoholischem Kali entsteht dann die freie Säure, welche bei 247 bis 248° siedet und bei [illegible],5° schmilzt. Mit Jodwasserstoffsäure entsteht ein Hydrojodid und beim Überhitzen zerfällt sie, wie die α-Säure, in Campholen und Kohlendioxyd. Mit konzentrierten Säuren erhitzt, entsteht das Dihydro[illegible]pholenlakton (S. 220), mit Brom entsteht das entsprechende Bromdihydrocampholenlakton:

$$C_{10}H_{16}O_2 \xrightarrow{2\,Br} C_{10}H_{16}Br_2O_2 \longrightarrow C_{10}H_{15}BrO_2 + HBr.$$

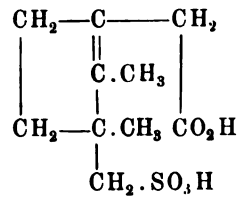
Sulfocampholencarbonsäure, $C_{10}H_{16}SO_5$, entsteht als Nebenprodukt bei der Bildung der α-Bromcamphersulfonsäure (s. diese) aus α-Bromcampher und Chlorsulfonsäure (Harvey und Lapworth[1]). Die dabei abfallenden Mutterlaugen werden mit Ammoniak versetzt, und durch Zusatz von Calciumchlorid das Calciumsalz der Sulfocampholencarbonsäure, $C_{10}H_{14}SO_5Ca$, abgeschieden. Durch Behandlung mit Ammoniumcarbonat und Eindampfen des getrockneten Rückstandes der filtrierten Lösung mit wenig Salzsäure wird das saure Ammonsalz der Säure, $HO_2C.C_9H_{14}.SO_3.NH_4$, erhalten. Es kristallisiert aus Wasser in durchsichtigen Prismen und dient, da die freie Sulfocampholencarbonsäure nicht kristallisiert, zur Darstellung anderer Derivate der Säure. Letzterer legen Harvey und Lapworth die eine der folgenden Formeln zu:

I.



oder

II.



Sie würde sich daher aus β-Campholensäure ableiten, und da bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Campher bzw. seine Halogenverbindungen der Sulfonsäurerest gewöhnlich in die π-Stellung eintritt (vgl. S. 525 ff. sowie über π-Camphersulfonsäuren), so erscheint die Formel II. wahrscheinlicher. Die Lösung der Säure wird von Kaliumpermanganat sofort entfärbt.

Bei der Einwirkung von Brom auf die Lösung des sauren Ammoniumsalzes entsteht eine Bromdihydrocampholensulfocarbonsäure, ein Sulfolakton:

$$HO_2C.C_9H_{14}.SO_3.NH_4 \xrightarrow{2\,Br} HO_2C.C_9H_{14}Br_2.SO_3.NH_4 \longrightarrow NH_4Br + HO_2C.C_9H_{14}Br.SO_2$$

[1]) Chem. Centralbl. 1902, II, 210; 1903, II, 38; Journ. Chem. Soc. 83, 1102 (1903).

welche bei 155° unter Zersetzung schmilzt. Durch Kochen der Säu mit Methyl- und Äthylalkohol und Chlorwasserstoff entstehen die Este $CH_3O \cdot CO \cdot C_9H_{14}BrSO_3$ und $C_2H_5O \cdot CO \cdot C_9H_{14}BrSO_3$, welche d Schmelzp. 192 bis 193° bzw. 101 bis 102° zeigen.

Die Fencholensäuren, $C_{10}H_{16}O_2$, sind mit den Campholensäuren isomer. Durch Wasserabspaltung von Fenchonoxim erh Wallach[1]) das Fencholennitril, $C_9H_{15} \cdot CN$, welches bei der Verseifu die Fencholensäure lieferte. Cockburn[2]) zeigte später, daß sow das Nitril wie die Fencholensäure ein Gemisch zweier isomerer Kör waren, welche mit dem Zeichen α- und β- unterschieden wurden. Wi das rohe Nitril mit alkoholischer Kalilauge $2^1/_2$ Tage lang gekocht, wird nur das β-Nitril in die β-Fencholensäure verwandelt, während d α-Nitril nur bis zum α-Fencholensäureamid verseift wird. Dadur läßt sich eine Trennung herbeiführen. Wallach[3]) bestätigte spät diese Angaben.

Die α-Fencholensäure entsteht durch Verseifung ihres bei 1 bis 114° schmelzenden Amids, $C_9H_{15} \cdot CO \cdot NH_2$, und zwar dur 14tägiges Kochen mit alkoholischem Kali. Sie ist ein dickes, farblo Öl, welches unter 12 mm Druck bei 136 bis 138° siedet, das spez. G 1,0069 bei 16° besitzt und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +30,$ zeigt. Das Calciumsalz hat die Zusammensetzung $(C_{10}H_{15}O_2)_2C$ $+ 4H_2O$.

Das Nitril, $C_9H_{15} \cdot CN$, aus dem Amid mit Phosphorpentoxy dargestellt, siedet bei 211 bis 212°.

β-Fencholensäure, deren Trennung von der α-Säure oben d gelegt wurde, scheidet sich aus Petroläther in Kristallen aus, welch bei 72 bis 73° schmelzen und bei 141° unter 12 mm Druck sied Ihre alkoholische Lösung zeigt die Drehung + 19,64°. Das Calcium salz kristallisiert mit drei Molen Kristallwasser.

Das Nitril siedet bei 217 bis 219°. Das Amid, $C_9H_{15} \cdot CONH$ aus dem Ammoniumsalz durch Erhitzen auf 180° dargestellt, bild seidenglänzende Nadeln, welche bei 86° schmelzen.

Beide Säuren entfärben Bromlösung und sind daher ungesätti Ob ihre Konstitution derjenigen der Campholensäuren entspricht, i noch nicht festgestellt worden.

Pinocampholensäure, $C_{10}H_{16}O_2$, entsteht aus dem Pinocampho oxim, welches durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd oder konze trierter Schwefelsäure zunächst in das bei 224 bis 226° siedende Nitril $C_9H_{15} \cdot CN$, übergeht. Dieses liefert die Säure, deren Amid, $C_9H_{15} \cdot CO \cdot NH_2$, bei 116° schmilzt (Wallach[4]).

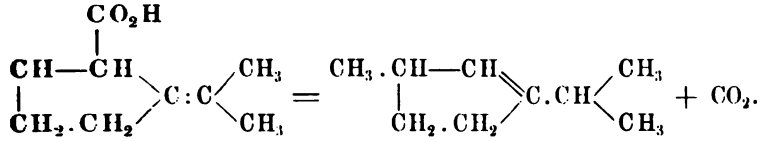
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 269, 326 (1892); 300, 306 (1898). — [2]) Journ Chem. Soc. 75, 501 (1899). — [3]) Chem. Centralbl. 1899, II, 1053; An Chem. Pharm. 315, 278 (1901). — [4]) Ibid. 313, 368 (1901).

Die Pulegensäure, $C_{10}H_{16}O_2$, enthält die doppelte Bindung in Seitenkette. Sie wurde von Wallach[1]) durch Einwirkung von ...rfreiem Natriumalkoholat auf Pulegondibromid in Methylalkohol ...ten:

$$C_{10}H_{16}OBr_2 + H_2O = 2\,HBr + C_{10}H_{16}O_2$$

...merst als eine Cyklobutanverbindung aufgefaßt, später erkannte ...e Natur als Cyklopentenverbindung. Der Siedepunkt liegt unter ...n Druck bei 150 bis 155°, bei gewöhnlichem gibt sie beim Sieden ...ndioxyd ab, unter Bildung des Pulegens (S. 546):



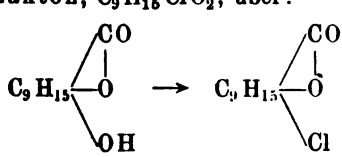
Der Methylester, $C_9H_{15}.CO_2CH_3$, siedet bei 114 bis 115° ...k 30 mm).

Das Chlorid, $C_9H_{15}.CO.Cl$, entsteht aus der Säure vermittelst ...phortrichlorid. Es gibt das Amid, $C_9H_{15}.CO.NH_2$, und das ...id, $C_9H_{15}.CO.NHC_6H_5$, welche bei 121 bis 122° bzw. 124° ...elzen.

Das Nitril, $C_9H_{15}.CN$, siedet bei 218 bis 220° und entsteht aus Amid vermittelst Phosphorpentoxyd.

Ihrer ungesättigten Natur gemäß wird die Pulegensäure von kalter ...anganatlösung leicht oxydiert unter Bildung einer neutralen Ver...ung $C_{10}H_{16}O_3$, die ein Oxylakton darstellt. Ferner nimmt sie, ...thylalkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt, ein Mo...l Chlorwasserstoff beim Esterifizieren auf. Der entstandene Hydro...orpulegensäuremethylester, $C_9H_{16}Cl.CO_2CH_3$, wird von ...holischem Kali teils in den oben erwähnten Methylester der Pulegen...re verwandelt, teils entstehen auch die isomere Isopulegensäure, ...bei 256 bis 260° siedendes Öl, sowie das Lakton einer Oxysäure, ...$H_{14}O_2$, das Pulegenolid, welches bei 125 bis 127° unter 15 mm ...ck siedet.

Das oben erwähnte Oxylakton, $C_{10}H_{16}O_3$, geht durch Chlorphosphor ...as gechlorte Lakton, $C_9H_{15}ClO_2$, über:



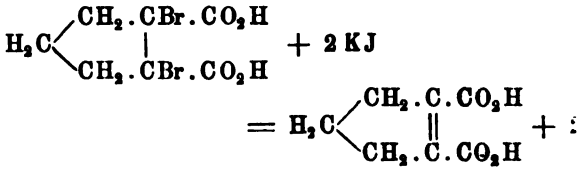
...ches weiter durch Einwirkung von Natriummethylat in das erwähnte ...egenolid übergeht. Andererseits entsteht das Oxylakton $C_{10}H_{16}O_3$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 277, 160 (1893); 289, 349 (1896); 300, 259 ...8); 327, 125 (1903); Chem. Centralbl. 1898, I, 574.

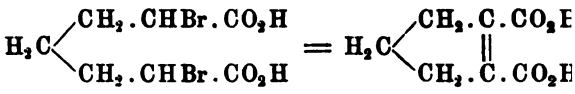
durch Einwirkung von Hypobromit auf die Pulegen Silberoxyd auf das dabei zuerst gebildete Bromlakton, (

b) Ungesättigte Dicarbonsäuren.

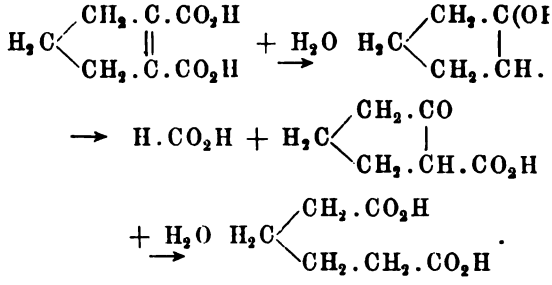
Cyklopenten-1-dicarbonsäure-1, 2, $C_5H_6(CO$ durch Behandlung der alkoholischen Lösung der Dibr pentandicarbonsäure mit Kaliumjodidlösung (Perkin u



Kurz darauf erhielt sie Willstätter[2]) auf den Wege, und zwar durch Einwirkung von Natriumäthyla der $\alpha\alpha$-Dibrompimelinsäure und Verseifen desselben:



Die Säure kristallisiert aus wenig heißem Wasser Prismen, die bei 178° schmelzen. Mit Ätzkali geschmo sich in Adipinsäure und Ameisensäure auf, wobei wahrsch Zwischenstufen entstehen (Willstätter):



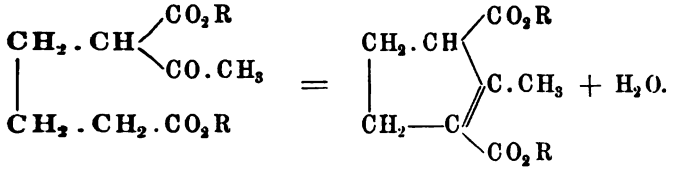
Mit Brom verbindet sie sich zu Dibrom-1, 2-cyklopenta

Die Silbersalze sind für die Säure charakteristisc zu der wässerigen Lösung der Säure Silbernitrat, so fällt Salz, $C_7H_7O_4Ag$, in langen, glänzenden Prismen aus. Salz, $C_7H_6O_4Ag_2$, ist ein weißer, flockiger Niederschlag.

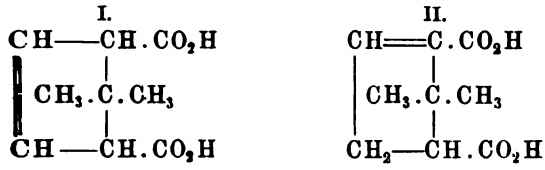
Methyl-2-cyklopenten-2-dicarbonsäure-1, 3 $(CO_2H)_2$, wird durch Verseifen des Äthylesters erhalten bei 188°. Letzterer entsteht, neben anderen Produkten,

[1]) Journ. Chem. Soc. 65, 978 (1894). — [2]) Ber. d. deut 28, 655 (1895).

Diacetyladipinsäureester, wobei der zuerst gebildete **Monacetylnsäureester** Wasser abspaltet (Perkin jun.[1]):



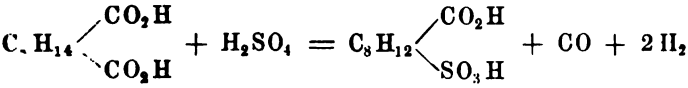
Von den Dimethyl-2,2-cyklopentendicarbonsäuren-1,3 sind von Komppa[2]) dargestellt worden; sie haben die Konstitution:



ere wird durch Reduktion der entsprechenden Cyklopentadiënrbonsäure (S. 579) mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temtur, **oder durch Kochen der Dioxy-4,5-apocamphersäure mit Jodserstoffsäure und wenig Phosphor gewonnen.** Die Säure kristallisiert **Tafeln vom Schmelzp. 208 bis 209,5°, welche in kaltem Wasser er, in heißem löslicher sind.**

Wird sie mit Natrium und kochendem Amylalkohol behandelt, so t sie in die isomere Dimethyl-2,2-cyklopenten-5-dicarbonsäure-1,3 rmel II) über. Diese kristallisiert in gut ausgebildeten, anscheinend dinen Tafeln vom Schmp. 203 bis 205°. Mit Bromwasserstoff-Eisig bildet sie β**-Bromapocamphersäure.**

Sulfocamphylsäure, $C_9H_{14}SO_5 + 3H_2O$, mit der S. 567 erhnten Sulfocampholencarbonsäure homolog, ist eine ungesättigte **ibasische Säure, welche durch Einwirkung von konzentrierter wefelsäure auf die Camphersäure entsteht:**



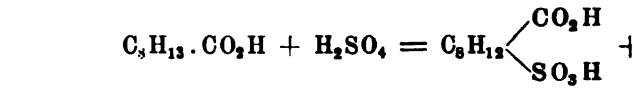
Diese Zersetzung wurde zuerst von Walter[3]) **beobachtet, und die ire später von anderen Forschern**[4]) **untersucht. Perkin jun.**[5]) **rwarf sie einer besonders eingehenden Untersuchung. Sie kristalsiert aus Wasser in glänzenden Prismen. Beim Erhitzen zerfällt sie Isolauronolsäure und Schwefelsäure:**

$$C_9H_{14}SO_5 + H_2O = C_8H_{13}.CO_2H + H_2SO_4.$$

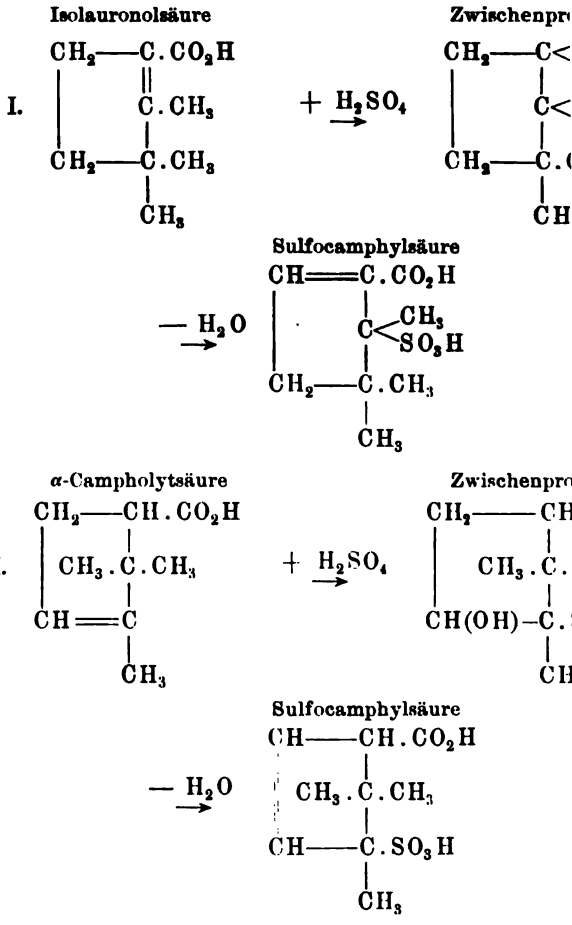
---

[1]) Chem. News **60**, 266 (1889). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 73 (1901), sowie Privatmitteilung. — [3]) Ann. chim. phys. [3] **9**, 177 (1843). — [4]) Kachler, Ann. Chem. Pharm. **169**, 178 (1873); Damsky, Ber. d. utsch. chem. Ges. **20**, 2959 (1887); Königs, ibid. **26**, 812 (1893); **27**, 3466 894). — [5]) Journ. Chem. Soc. **73**, 796 (1898).

Umgekehrt entsteht die Sulfocamphylsäure aus und konzentrierter Schwefelsäure bei 75°:



Daher ist ihre Konstitution mit der der Isolauronolsäure Da aber, wie Walker und Cormack[1]) gezeigt hab Säure nicht nur leicht aus der α-Campholytsäure du verdünnter Säuren entsteht, sondern auch unschwer i säure umwandelbar ist, so kommen unserer Ansicht nac camphylsäure folgende zwei Strukturmöglichkeiten in I aus den folgenden Formeln hervorgehen:



[1]) Journ. Chem. Soc. 77, 374 (1900).

nach dem Schema II. verlaufenden Umsetzungen stehen mit ıg der Sulfocamphylsäure aus der Camphersäure besser im indem der eintretende Sulfonsäurerest dabei die Stelle des als xyd bzw. Ameisensäure entweichenden Carboxyles direkt ein- ürde.

h Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Sulfo- ure entstehen gleichzeitig der neutrale und der saure Ester. milzt bei 72°, dieser bei 140°.

Chlorid. $C_8H_{12}(CO_2H).SO_2Cl$, wird durch Einwirkung von pentachlorid auf das Kaliumsalz der Säure gewonnen. Es ert aus Äther und schmilzt bei 168°, wobei es in Schwefel- id Chlordihydro-β-camphylsäure zerfällt:

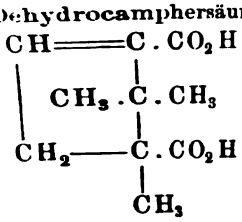
$$C_8H_{12}\begin{matrix}CO_2H\\SO_2Cl\end{matrix} = C_8H_{12}Cl.CO_2H + SO_2.$$

Bromid, $C_8H_{12}(CO_2H).SO_2Br$, schmilzt bei 150° unter einer rerlaufenden Zersetzung (Perkin jun.):

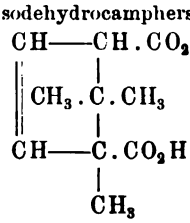
$$C_8H_{12}\begin{matrix}CO_2H\\SO_2Br\end{matrix} = C_8H_{12}Br.CO_2H + SO_2.$$

on der Camphersäure leiten sich zwei um zwei Wasserstoffatome re Säuren der Formel $C_{10}H_{14}O_4$ ab, welche Dehydrocampher- en genannt worden sind. Sie sind von Bredt, Houben und y[1]) dargestellt worden und haben wahrscheinlich die Konstitution:

I. Dehydrocamphersäure



II. Isodehydrocamphersäure



Die Dehydrocamphersäure, welche danach Trimethyl-2,2,3-klopenten-5-dicarbonsäure-1,3 darstellt, entsteht durch Ver- ifen ihres Diphenylesters, welcher durch Einwirkung von Chinolin auf n Diphenylester der α-Chlorcamphersäure erhalten wird. Sie schmilzt i 202 bis 203° und liefert bei der Oxydation Camphoronsäure, was r ihre Konstitution aufklärend ist. Eigentümlicherweise geht sie ht in ein Anhydrid über. Wird sie trocken destilliert, so entsteht, ben allo-Campholytsäure (S. 562), das Anhydrid der Isodehydro- mphersäure, welches bei 182 bis 183° schmilzt. Die daraus haltene Isodehydrocamphersäure schmilzt bei 178 bis 179°.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1286 (1902).

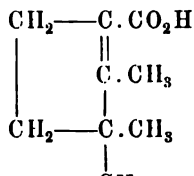
Umgekehrt entsteht die Sulfocamph
und konzentrierter Schwefelsäure bei 75°

$$C_3H_{13}.CO_2H + H_2SO_4 = C$$

Daher ist ihre Konstitution mit der der
Da aber, wie Walker und Cormac
Säure nicht nur leicht aus der α-C
verdünnter Säuren entsteht, sonder
säure umwandelbar ist, so kommen
camphylsäure folgende zwei Strukt
aus den folgenden Formeln hervor

Isolauronolsäure

I.



ne fre
welche
mpermang

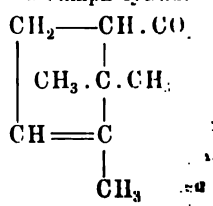
$\xrightarrow{-H_2O}$ und Derivate.

theoretischen Ges
ker[3]) 1890 das V

$H_2 . C_2H_2$
CH_2

α-Campholytsäure

II.



gesehen, mit welcher gewis
genetisch verknüpft sein
en bei 33° schmelzenden Kö
her untersucht; er nahm
wahrscheinliche Ursubstanz d
dann Étard und Lambert[5])
gases auf und beschrieben ihn un
doch gelang es ihnen nicht, dense

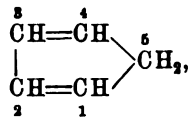
Arbeit[6]) von 1896 gingen nun
durch längeres Stehen veränderten

chem. Ges. 36, 4334 (1903). — [2]) Jo
d. deutsch. chem. Ges. 23, 3283 (1
(1886); Journ. Chem. Soc. 47,
(1891). — [6]) Ber. d. deutsch. che

[1]) Journ. f

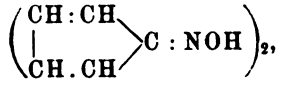
steerdestillate aus und isolierten daraus eine ziemlich einheitde Fraktion von 160 bis 175°. Durch Erhitzen unter Beines Destillieraufsatzes erhielten sie aus diesem polymeren H_{12} den monomolekularen Kohlenwasserstoff C_5H_6 in reinem

Cyklopentadiën, von der Konstitution



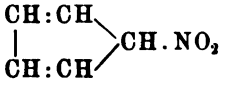
41° und zeigt das spez. Gew. $D_{15}^{15} = 0{,}815$, $D_4^{18{,}6} = 0{,}80475$. eicht veränderlicher Körper, welcher sich binnen kurzem zu tadiën polymerisiert. Konzentrierte Schwefelsäure und Salwirken explosionsartig unter Verkohlung bzw. Verbrennung nte Säuren und Ätzlaugen verharzen es. Ammoniakalische g erzeugt einen Silberspiegel. Chlor, Brom, Salzsäure, Brom- usw. werden addiert, so daß schrittweise erst die eine, dann Doppelbindung an der Reaktion teilnimmt. Die entstandenen rodukte sind schon früher erwähnt (S. 474 und 541). Das ngsvermögen zeigt ebenfalls zwei Äthylenbindungen an. In Benzollösung verbindet sich Cyklopentadiën mit fein granuium zu einer Kaliumverbindung, die sich an der Luft in ugenblicken entzündet[1]).

Einwirkung von Äthylnitrit auf Cyklopentadiën in Gegenwart mäthylat entsteht das Bis-Isonitrosocyklopentadiën,



us heißem Wasser kristallisiert, als in kaltem Wasser schwer Pulver vom Schmelzp. 185 bis 186° abgeschieden wird. Es Kochen mit Wasser teilweise zersetzt, ist in Natronlauge l bildet ein Benzoylderivat $(C_5H_4NO.CO.C_6H_5)_2$, welches is 209° schmilzt.

Initrat und Natriumäthylat wirken auf Cyklopentadiën in abholischer Lösung ein, unter Bildung des gelb gefärbten Nas von Nitrocyklopentadiën,



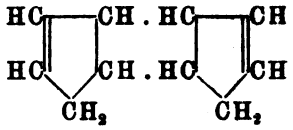
wie auch die daraus ölig ausgefällte freie Nitroverbindung, lig ist. Letztere kuppelt mit Diazobenzolsulfosäure in alka-

---

[1]) Thiele, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 68 (1901).

lischer Lösung tief violett, in stark schwefelsaurer Lös
(Thiele[1]).

Wie erwähnt, erleidet das Cyklopentadiën spontan
Polymerisierung zu Dicyklopentadiën, C_5H_{12}, welche
Spilker die Konstitution

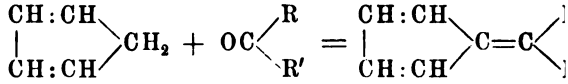


erteilten, was dem Brechungsvermögen des Körpers
erstarrt bei 32,5° und siedet unter teilweisem Übergang
diën bei etwa 170°; das spez. Gew. ist $D_4^{34} = 0{,}9766$.
werden zwei Mole addiert, die Produkte sind jedoch nur

Das Nitrosochlorid, $C_{10}H_{12}(NO) \cdot Cl$ bzw.
$\cdot C_{10}H_{12}Cl$, durch Einwirkung von Amylnitrit und alk
säure auf den Kohlenwasserstoff dargestellt, ist ein
lösliches, kristallinisches Pulver, welches bei 182° sch
Nitrosochloride einiger Terpene reagiert es leicht mit
anderen Basen unter Bildung von Nitrolaminen.

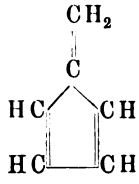
Das Nitrosat entsteht durch Einleiten von salpe
die Chloroformlösung des Cyklopentadiëns. Es bilde
Prismen, die gegen 155° schmelzen.

Fulvene. Das Cyklopentadiën hat chromogenen
S. 322). Es bildet mit Diazobenzol in alkalischer Lösu
färbte Körper, welche indes leicht verharzen. Wegen d
Anordnung der beiden Doppelbindungen ist die Methy
reaktionsfähig, wie die Bildung der oben erwähnten
Nitroverbindungen zeigt. Wird das Cyklopentadiën mit
Ketonen in Gegenwart von Natriumäthylat kondensier
Verbindungen des folgenden Typus, welche sich von
Zustande nicht dargestellten Fulven herleiten (Thiele

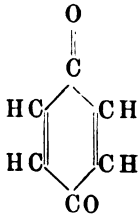


Die Fulvene haben die gleiche Atomanordnung
chinon:

Fulven



Benzochinon



[1]) Thiele, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 669 (1900).

eigen eine intensiv orangerote bis blutrote Farbe (daher der Name), hl sie Kohlenwasserstoffe sind.

Das Kondensationsprodukt mit Formaldehyd ist ein gelbes Öl von tümlichem Geruch, welches zersetzlich ist und leicht Sauerstoff aus uft absorbiert. Es stellt wohl das Fulven selbst vor.

Phenylfulven, $C_5H_4:CH.C_6H_5$, aus Benzaldehyd und Cyklodiën, bildet dunkelgelbe Blättchen, die bei etwa 31° schmelzen.

Beständiger sind die Kondensationsprodukte mit den Ketonen:

Dimethylfulven, $C_5H_4:C<^{CH_3}_{CH_3}$, welches aus Aceton entsteht, in leuchtend orange gefärbtes Öl von etwas stechendem Geruch, an Hydrobenzole erinnert. Der Siedepunkt liegt unter 11 mm k bei 46°. Mit Brom tritt der Körper momentan zu einem farb- Bromid zusammen. Aus der Luft wird Sauerstoff unter Harzng schnell aufgenommen (Thiele). Dabei entsteht ein festes eroxyd, $C_8H_{10}O_4$, welches bei 130° lebhaft verpufft [1]).

Methylphenylfulven, $C_5H_4:C<^{CH_3}_{C_6H_5}$, vermittelst Acetophenon lten, ist ein Öl von der Farbe einer Chromsäurelösung, von eigenlichem an Azobenzol erinnernden Geruch. Es destilliert selbst im uum nur teilweise bei der Temperatur 130,5° (Druck 10,5 mm) rsetzt über.

Diphenylfulven, $C_5H_4:C(C_6H_5)_2$, mit Benzophenon darstellbar, tallisiert aus Petroläther in tief roten Prismen bzw. dicken Tafeln Schmelzp. 82°, welche schwach nach Azobenzol riechen. Es ist beständigste Fulvenderivat und wird vom Luftsauerstoff träger griffen.

Methyl-4-äthyl-2-cyklopentadiën, $C_5H_4(CH_3)(C_2H_5)$, bildet durch Kohlendioxydabspaltung aus der Methyl-4-äthyl-2-cyklotadiën-carbon-1-propionsäure-2 (siehe unten). Es ist ein leicht zerliches Öl, welches bei 135° siedet. Bei dem Siedepunkte wird es weise zu Polymeren kondensiert (Duden und Freydag [2]).

Carbonsäuren des Cyklopentadiëns.

Cyklopentadiën-5-oxalester, von der Konstitution

$$\begin{matrix}:CH\\:CH\end{matrix}\!\!>\!CH.CO.CO.OC_2H_5 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}CH:CH\\|\\CH:CH\end{matrix}\!\!>\!C:C(OH).CO.OC_2H_5$$

steht als Natriumverbindung in Form tiefroter Nadeln, wenn ein isch von Cyklopentadiën und Oxalester in eine absolut-alkoholische

[1]) Engler und Frankenstein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2933 1). — [2]) Ibid. 36, 950 (1903).

Lösung von Natriumäthylat eingetragen wird. Die freie ein Öl, welches in Sodalösung löslich ist. Die Lösung k azobenzolsulfosäure tief violett, in Gegenwart von verdü säure tief orange (Thiele[1]).

Wird Kohlendioxyd über die Kaliumverbindung des C (S. 575) geleitet, so entsteht das Kaliumsalz der Bis-Cyk carbonsäure, $(C_5H_5.CO_2H)_2$, welche über den Methyl aus siedendem Wasser oder heißem Eisessig in weiß kurzen Prismen vom Schmelzp. 210° kristallisiert.

Der Dimethylester, $(C_5H_5.CO_2.CH_3)_2$, aus der R Methylalkohol und wenig konzentrierter Schwefelsäure da aus Ligroin weiße Nadeln, die bei 85° schmelzen. De zwei Mole Brom auf, unter Bildung eines weißen Tet $C_{14}H_{16}O_4Br_4$, welches sich von 140° an schwärzt und b unscharf schmilzt (Thiele[2]).

Wie Duden und Freydag[3]) gefunden haben, ko zwei Mole Lävulinsäureester in Gegenwart von Nat folgender Weise:

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2R$$

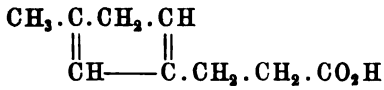
$$CH_3\text{——}CO.CH_2.CH_2.CO_2R$$

$$= \begin{array}{l} CH_3.C.CH_2.C.CO_2R \\ \quad\quad\| \quad\quad\| \\ \quad CH\text{——}C.CH_2.CH_2.CO_2 \end{array}$$

wobei zugleich die Estergruppen verseift werden. Di Methyl-4-cyklopentadiën-carbon-1-propionsäure kristallisiert aus Methylalkohol oder Eisessig in kleinen sammenliegenden Prismen, welche bei 218° unter Kohlen lung schmelzen. Sie ist gegen die meisten Oxydati Fehlingsche Lösung, ammoniakalische Silberlösung, Salpetersäure und alkalische Kaliumpermanganatlösung, lich. Kocht man die heiße wässerige Lösung mit einen dünnter Schwefelsäure, so färbt sie sich gelbgrün und e Verbreitung eines widerlichen, an höhere Fettsäuren er ruches, eine ölige Säure ab. Unter Atmosphärendruck liert die Säure zwei Mole Kohlendioxyd, unter Bildung des c Methyl-4-äthyl-2-cyklopentadiëns. Beim Erhitzen im Val spaltet sie Kohlensäure ab, unter Bildung von Methyl tadiënpropionsäure-2:

---

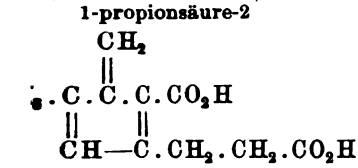
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 671 (1900). — [2]) Ibi — [3]) Ibid. 36, 944 (1903).



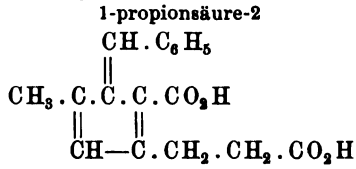
die unbeständige lange Nadeln vom Schmelzp. 64 bis 65° darstellt.

Wie Cyklopentadiën kondensiert sich Methylcyklopentadiëncarbonsäure mit Formaldehyd und Benzaldehyd zu den Fulvenverbindungen:

Äthyl-4-methylen-5-fulvencarbon-1-propionsäure-2



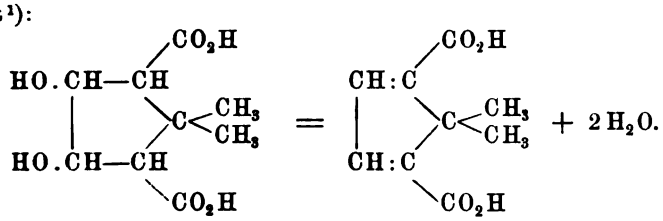
Methyl-4-benzal-5-fulvencarbon-1-propionsäure-2



Ebenso tritt die Säure mit Benzoldiazononiumsalzen zu einem unbeständigen, bordeauxroten Azokörper zusammen.

Weit beständiger und zu Kondensationen ungeeignet sind diejenigen Derivate des Cyklopentadiëns, worin die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe mit Methyl besetzt sind. Folgende Dicarbonsäure von dieser Zusammensetzung ist von Komppa als Zwischenstufe bei der Synthese der Apocamphersäure (S. 156) und der Camphersäure (S. 209) erhalten worden.

Dimethyl-5, 5-cyklopentadiën-1, 3-dicarbonsäure-1, 4, $C_{10}O_4$. bildet sich durch Destillation von der Dioxyapocamphersäure (S. 1), wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzt[1]):



schmilzt bei 242 bis 243° und kristallisiert aus siedendem Wasser in federförmig gruppierten Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser sowie in Alkohol leichter löslich sind.

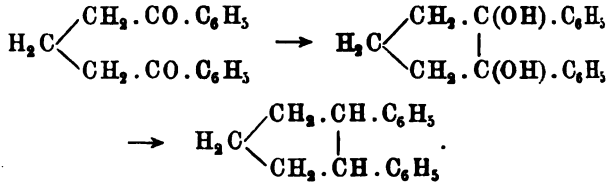
C. Arylderivate der Pentamethylenreihe.

A. Kohlenwasserstoffe und ihre Substitutionsprodukte.

Diphenyl-1, 2-cyklopentan, $C_5H_8(C_6H_5)_2$, entsteht durch Behandlung des aus Dibenzoylpropan bei der Einwirkung von Natrium

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2472 (1901), sowie Privatmitteilung.

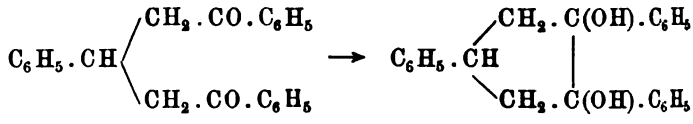
und Wasser entstehenden Diphenyl-1,2-cyklopentandiols-1 mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure bei 150 bis 160°:



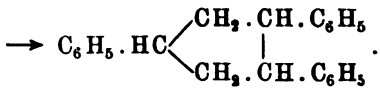
Es wird durch Fällen der ätherischen Lösung mit Alkohol gerei und schmilzt bei 108° (J. Wislicenus und Kühn[1]).

Ähnlich entstehen aus Benzaldiacetophenon und aus Diben diphenylpropan Triphenyl-1,2,4-cyklopentan[2]), $C_5H_7(C_6H_5)_3$, gelbliches, bei 285° (Druck 500 mm) siedendes Öl, sowie Tetraphe 1,2,3,4-cyklopentan[3]), $C_5H_6(C_6H_5)_4$, welches in glänzenden, bei schmelzenden Nadeln kristallisiert:

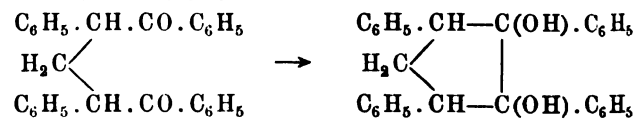
Benzaldiacetophenon — Pinakon



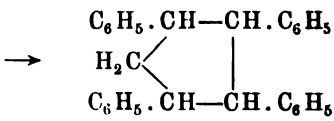
Triphenyl-1,2,4-cyklopentan



Dibenzoyldiphenylpropan — Pinakon



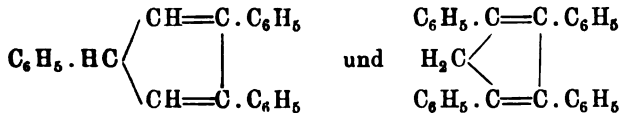
Tetraphenyl-1,2,3,4-cyklopentan



Werden die beiden bei diesen Reaktionen als Zwischenprodu angeführten Pinakone mit alkoholischer Salzsäure oder getrockn Oxalsäure erhitzt, so spalten sie Wasser ab, unter Bildung von T phenylcyklopentadiën, $C_5H_3(C_6H_5)_3$, bzw. Tetraphenylcyl pentadiën:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 302, 222 (1898); vgl. Chem. Centralbl. 189(172. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 302, 236 (1898). — [3]) Ibid. 302, 229 (1



es schmilzt bei 149°, letzteres bei 177°.

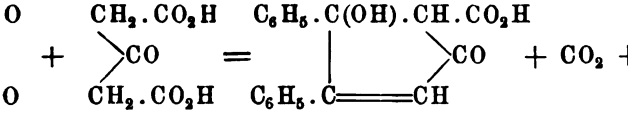
n analoger Weise hat Abell[1]) einige methylierte Phenylcyklo- e und -cyklopentadiëne dargestellt.

[ethyl-1-diphenyl-4,5-cyklopentan, $(C_6H_5)_2C_5H_7.CH_3$, entdurch Erhitzen von α-Anhydrobenzillävulinsäure (siehe unten) dwasserstoffsäure und Phosphor. Es bildet Rosetten feiner Nadeln chmelzp. 62 bis 63° (Japp und Murray[2]).

B. Carbonsäuren und Derivate.

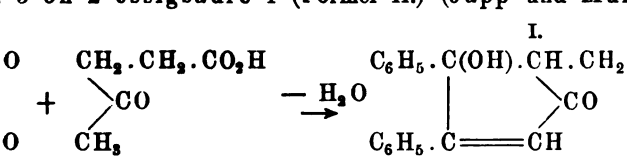
1. Monocarbonsäuren.

iphenyl-4,5-oxy-5-cyklopenten-3-on-2-carbonsäure-1 nhydracetonbenzilcarbonsäure, $(C_6H_5)_2.C_5H_2(OH)O.CO_2H$, sich durch Erwärmen von Benzil und Acetondicarbonsäure mit lischer Kalilauge (Japp und Lander[3]):



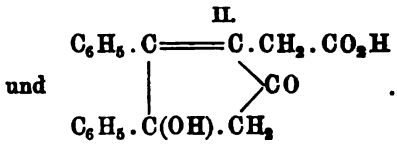
stallisiert wasserfrei aus heißem Wasser oder verdünnter Essigin dicken Tafeln, mit 1 Mol. Kristallwasser in dünnen Tafeln, von wenig Schwefelsäure intensiv rot gefärbt werden. Schmelzin wasserfreiem Zustande 167 bis 168°. Wird sie kurze Zeit nzentrierter Jodwasserstoffsäure erhitzt, so entsteht Diphenylyklopentenon-2 (Schmelzp. 110°). Durch Oxydation mit Naypobromit geht sie in Diphenylmaleïnsäureanhydrid und Diphenylsäure über.

nalog reagiert Benzil mit Lävulinsäure unter Bildung von zwei nisomeren Säuren, der Diphenyl-4,5-oxy-5-cyklopenten-3essigsäure-1 (Formel I.) und Diphenyl-4,5-oxy-4-cyklon-5-on-2-essigsäure-1 (Formel II.) (Japp und Murray[2]):



Proc. chem. Soc. 19, 18 (1903); Chem. Centralbl. 1903, I, 568. — n. chem. Soc. 71, 144 (1897). — [3]) Ibid. 71, 139 (1897).

II.



und

Erstere ist als β-, letztere als α-Anhydrobenzilläv zeichnet worden.

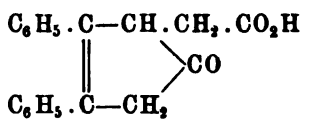
Die α-Säure (Formel II.) kristallisiert in farblosen bei 178 bis 179° schmelzen. Mit Hydroxylamin entst (Schmelzp. 122 bis 123°), nach der Gleichung:

$$C_{19}H_{16}O_4 + H_2N.OH + H_2 = C_{19}H_{18}O_3(NOH)$$

Die β-Säure (Formel I.) existiert nur in Form ih $C_{19}H_{14}O_3$, welches bei 151 bis 152° schmilzt.

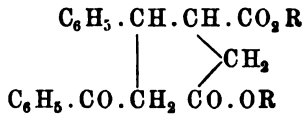
Beide Säuren gehen beim kurzen Kochen mit Jodw unter Ersatz der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff, i 4,5-cyklopenten-4-on-2-essigsäure-1 über, wobe doppelte Bindung eine andere Stelle einnimmt, da die Säu fumarsäure und -maleïnsäureanhydrid oxydiert wird.

Letztere hat die Konstitution:

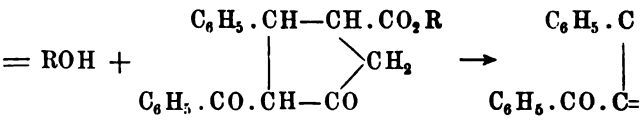


Sie schmilzt bei 126 bis 127° und gibt ein bei 183 bis 18 des Oxim, $C_{19}H_{17}NO_3$.

Benzoyl-2-phenyl-3-cyklopentanon-1-carb methylester erhielten Stobbe und Murray[1]) durch i sation von γ-Phenacyl-γ-phenylbrenzweinsäureester vermi methylat:



I.

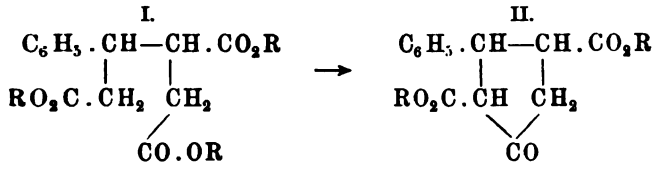


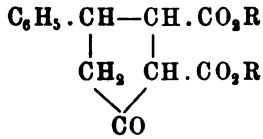
Der Ester schmilzt bei 115 bis 116°, besitzt stark schaften und wird sogar von Sodalösung gelöst. Durc und Barytwasser wird er zu Phenacylbrenzweinsäure auf festem Zustande besitzt er die Ketoform (I.), welche in

[1]) Ann. Chem. Pharm. 314, 111 (1901).

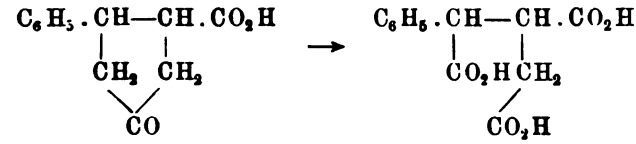
alform (II.) übergeht. Die Bedingungen dieser Umwandlung sind Stobbe und Werdermann[1]) genau untersucht, wodurch die tomerisationserscheinung in interessanter Weise beleuchtet worden ist.

Der durch Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemenge von steinsäureester und Zimtsäureester entstehende β-Phenylbutan-β-tricarbonsäureester (I.) geht, in der ätherischen Lösung mit Natriummethylat behandelt, in den Methylester einer Phenylcyklotanondicarbonsäure über, welcher entweder nach Formel II. oder konstituiert ist und bei 94° schmilzt (Stobbe und Fischer[2]):

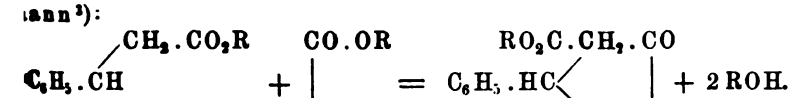




Durch Erwärmen mit Natronlauge tritt Aufspaltung zu der ursprünglichen Phenylbutantricarbonsäure ein. Mit starker Schwefelsäure zur Lösung gekocht, geht der Phenylcyklopentanondicarbonsäureester in die Phenyl-3-cyklopentanon-1-carbonsäure-4 über, welche bei 117 bis 118° schmilzt und die folgende Konstitution hat, da sie von Salpetersäure zu α-Phenyltricarballylsäure oxydiert wird.



Phenyl-4-diketo-1,2-cyklopentandicarbonsäure-3,5-dimethylester bildet sich durch Kondensation von β-Phenylglutarsäureester mit Oxalester in Gegenwart von Natriumalkoholat (Dieckmann[3]):



Die aus absolutem Alkohol erhaltenen Kristalle schmelzen bei 160 bis 161°.

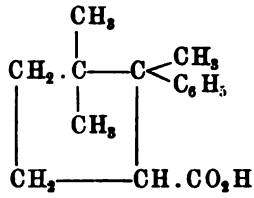
Phenyldihydroisolauronolsäure, $C_6H_5 . C_5H_5(CH_3)_3 . CO_2H$,

[1]) Ann. Chem. Pharm. **326**, 347 (1903). — [2]) Ibid. **315**, 219, 232, 239 (1901). — [3]) Ber. d. deutsch. chem Ges. **32**, 1932 (1899).

entsteht nach Bucker[1]), neben anderen Produkten, bei d wirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid und

$$C_{10}H_{14}O_3 + C_6H_6 = C_{15}H_{20}O_2 + CO.$$

Blanc[2]) legte ihr die Konstitution



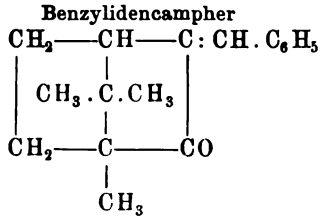
bei und untersuchte sie näher. Sie schmilzt bei 135 bis 137° bei 320°, ist optisch aktiv ($[\alpha]_D = +6°\ 56'$) und läßt sich alkalischen Lösung mit Kohlensäure ausfällen. Auch die Ester sin

Das Chlorid, $C_{14}H_{19}.COCl$, schmilzt gegen 60° und zerse bei 140° nach der Gleichung:

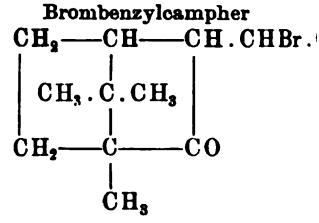
$$C_{14}H_{19}.COCl = HCl + CO + C_{14}H_{18}.$$

Mit Campher verwandt sind ferner die folgenden Körper, aus Benzylidencampher entstehen. Wird letzterer oder sein Brom stoffadditionsprodukt, der Brombenzylcampher, mit Bromwas Eisessig, oder der Brombenzylcampher mit alkoholischer Kalilau alkoholischem Ammoniak erhitzt, so entstehen gleichzeitig l lidencampholsäure und Phenyloxyhomocampholsäure (und Minguin[3]):

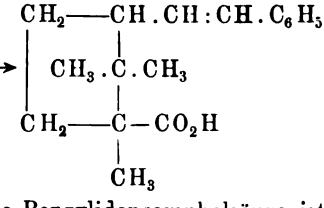
Benzylidencampher



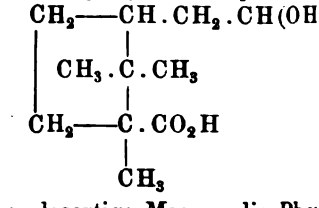
Brombenzylcampher



Benzylidencampholsäure



Phenyloxyhomocampholsäur



Die Benzylidencampholsäure ist eine glasartige Masse, die Phe homocampholsäure schmilzt bei 217°. Bromwasserstoff-Eisessi auf letztere ein, unter Bildung von Phenylbromhomocamphol $HO_2C.C_8H_{14}.CH_2.CHBr.CO_2H$, welche den Schmelzp. 135° a

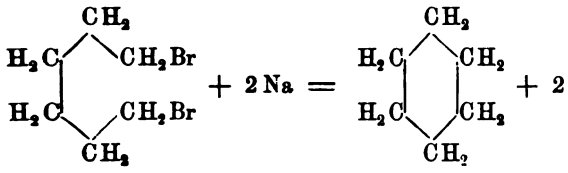
[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 901 (1895). — [2]) Ibid. [3] 21, 837 (1
[3]) Compt. rend. 130, 1362 (1900); 133, 79 (1901).

4. Gruppe des Cyklohexans oder Hexamethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe.

Der Stammkohlenwasserstoff, das Cyklohexan oder Hexamethylen, C_6H_{12}, welcher auch Naphten genannt worden ist, wurde, schon vorher (S. 56) angegeben, zuerst von Baeyer[1]) aus dem Cyklohexandion-1,4 bzw. Cyklohexandiol-1,4 (Chinit) synthetisch dargestellt. Perkin und Haworth[2]) gelangten zu demselben Körper durch Einwirkung von Natrium auf die siedende alkoholische Lösung des Bromhexans:



einem Zustande erhielt es Zelinsky[3]) aus dem Jodcyklohexan durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung.

Das Cyklohexan ist der Hauptbestandteil der um 80° siedenden Fraktion des kaukasischen Petroläthers, worin es zuerst von Markownikow[4]) isoliert und später in fast reinem Zustande dargestellt wurde[5]). Außerdem ist es von Fortey[6]) in galizischem und amerikanischem Erdöl aufgefunden worden. Sabatier und Senderens erhielten es durch Leiten der mit Wasserstoff beladenen Benzoldämpfe über fein verteiltes Nickel[7]) dar; es wird in der Weise leicht dargestellt. Cyklohexan siedet bei 80,8 bis 80,9° und hat das spez. Gew. $D^{19,5}_{4}$ 0,7788. Der Schmelzpunkt des reinen Kohlenwasserstoffes liegt bei 6° (Zelinsky[8]). Es hat einen angenehmen Geruch und wird von rauchender Salpetersäure allmählich unter Oxydation gelöst, während konzentrierte rauchende Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure in der Kälte gar nicht einwirken. Von konzentrierter Salpetersäure (1,42) wird es zu Adipinsäure oxydiert[9]), verdünnte (1,075) liefert die Nitroverbindung $C_6H_{11}.NO_2$. Gegen Halogene ist es bei gewöhnlicher Temperatur indifferent, bei höherer tritt Substitution ein. Durch Erhitzen mit Brom unter Druck auf 150 bis 200° entsteht symmetrisches Tetrabrombenzol (Zelinsky).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **278**, 111 (1894). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 216 (1894). — [3]) Ibid. **28**, 780, 1022 (1895); **34**, 2799 (1901). — [4]) Ibid. 28, 1877 (1895). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **301**, 154; **302**, 1 (1898). — [6]) Chem. Centralbl. **1897**, II, 540; **1898**, I, 1294; Journ. Chem. Soc. **73**, 932 (1899). — [7]) Compt. rend. **132**, 210, 1254 (1901). — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2798 (1901). — [9]) Markownikow, Ann. Chem. Pharm. **302**, 34 (1898); Perkin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1771 (1899).

Das aus dem Petroläther durch fraktionierte Destil Cyklohexan enthält noch Verunreinigungen, ist aber präparativen Zwecken anwendbar. Da konzentrierte S meisten Verunreinigungen des rohen Petroleumcyklol 80 bis 82°) leichter angreift als das Cyklohexan selbst, den öligen Rückständen bei der Adipinsäuredarstellun vollendeter Oxydation ein ziemlich reiner Kohlenwasser

Bei der Einwirkung von trockenem Chlor unter feuchtem Chlor in der Kälte (vgl. S. 398) entsteht haupt chlorcyklohexan, $C_6H_{11}Cl$, eine stechend riecher welche bei 141,3 bis 141,6° (Druck 768 mm) siedet und $D_{15}^{15} = 0{,}9800$ zeigt (Fortey[2]). Nebenbei treten cyklohexane, $C_6H_{10}Cl_2$, auf. Das eine, in größe stehende siedet bei 193 bis 194° (spez. Gew. D_{15}^{15} = zweite bei 201 bis 202° (Markownikow, Fortey).

Bei der Chlorierung des Cyklohexans bei 0° wurden und Mailhe[3]) eine Menge Chlorsubstitutionsprodukte der folgenden Tabelle eingereiht sind und deren Chlo Zeit der Einwirkung wächst. Die Gegenwart von Chlorjo chlorid ist dabei ohne Nutzen, Aluminiumchlorid wirkt

	Siedepunkt (50 mm Druck)	Siedepunkt (gew. Druck)
1. Monochlorcyklohexan	—	141,6—142,6°
2. Dichlorcyklohexan	105,5—106,5°	—
2. Dichlorcyklohexan	106,5—107,5	189—191 (unter Zers.)
3. Dichlor-1,2(?)-cyklohexan .	112,5—113,5	196 (unter Zers.)
4. Trichlor-1, 3, 5(?)-cyklohexan	150,2—152,5	233 (unter Zers.)
5. „	139,5—141,5	222—224 (unter Zers.)
6. „	142,5—145,5	226—228 (unter Zers.)
7. Tetrachlorcyklohexan	—	—
8. Tetrachlorcyklohexan . . .	170,5—172,5	—
9. Hexachlorcyklohexan	—	—

Das Monochlorcyklohexan (1.) liefert beim Kochen schem Kali Cyklohexen (Siedep. 83 bis 84°), das Dichlorc ein Chlorcyklohexen (Siedep. 143°). Aus dem Trichlorc

[1]) Aschan, Privatmitteilung. — [2]) Journ. Chem. Soc. 7
[3]) Compt. rend. 137, 240 (1904); Bull. soc. chim. [3] 29, 974

mit Kali und etwas Alkohol bei 100° Benzol, aus dem Tetrahexan (7.) Monochlorbenzol. Die durch längere Einwirkung nenlicht erhaltenen zähflüssigen Chlorierungsprodukte gehen bei Druck in mehrere zwischen 175 und 190° siedende Fraber, aus welchen das unter (9.) genannte Hexachlorcyklohexan bkühlen herauskristallisiert.

onobromcyklohexan, $C_6H_{11}Br$, siedet bei 162 bis 163° und spez. Gew. $D_{15}^{15} = 1{,}3290$.

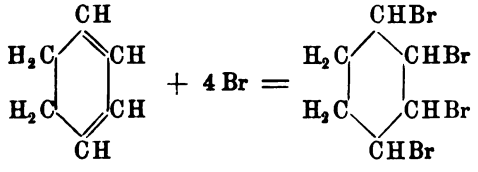
ibrom-1,2-cyklohexan, $C_6H_{10}Br_2$, wird durch Addition von an Tetrahydrobenzol erhalten. Es bildet ein schweres Öl vom 145 bis 146° (Druck 100 mm) (Fortey).

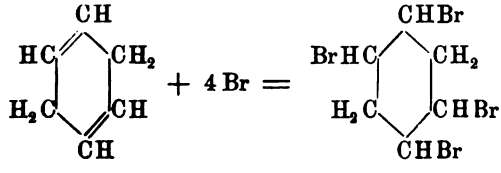
s Chlor-1-jod-2-cyklohexan, $C_6H_{10}ClJ$, entsteht nach l[1]) durch Einwirkung von Jod und Quecksilberchlorid auf das rin des Cyklohexandiols, $C_6H_{10}J.OH$, oder durch Addition von d an Cyklohexen. Es ist eine campherartig riechende Flüssigelche bei 117 bis 118° (Druck 14 mm) siedet.

ibrom-1,4-cyklohexan, $C_6H_{10}Br_2$, kommt in zwei Formen . Baeyer[2]), welche durch Einwirkung von rauchender Bromstoffsäure auf die stereomeren Chinite (Cyklohexandiole-1,4) ent-. Die trans-Verbindung ist fest und scheidet sich aus Äther stallen vom Schmelzp. 113° ab. Die cis-Verbindung ist . Nach v. Baeyers Annahme kämen diesen Dibromiden folgende urationen zu (Br = X):

$$\underbrace{1.\ \frac{X}{X};\ \frac{X}{X}}_{\text{trans-}};\quad 2.\ \frac{XX}{\quad}\ \text{cis-}.$$

ür das Tetrabromcyklohexan, $C_6H_8Br_4$, welches durch on von Brom an Dihydrobenzol entsteht, kommen zwei Strukturn in Betracht, je nach der Konstitution des Dihydrobenzols:

I. 

II. 

) Compt. rend. 135, 1055 (1902). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 278, 94

Fortey stellte aus dem von ihm aus Dichlorcykl Destillation mit Chinolin erhaltenen Dihydrobenzol ei cyklohexan vom Schmelzp. 184° dar. Denselben K v. Baeyer schon früher aus seinem aus Dibrom-1,4-cy gestellten Dihydrobenzol.

Jodcyklohexan, $C_6H_{11}J$, wurde zuerst von Ba Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf Cykl gestellt. Von dem Chlorcyklohexan ausgehend, kann r Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (1,96) im Rohr auf doch ist hierbei die Ausbeute schlecht. Es ist ölig u gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung bei etw 10 mm Druck bei 68,5 bis 69°[2]). Das spezifische Ge bei 15° 1,626[3]).

Dijod-1,4-cyklohexan, $C_6H_{10}J_2$, wird bei der Ei rauchender Jodwasserstoffsäure auf Chinit im Rohr ge die Dibromverbindung (siehe oben), kommt es in zwei St in der festen trans-Form vom Schmelzp. 144 bis flüssigen cis-Form (v. Baeyer).

Zu den Halogensubstitutionsprodukten des Cyklohe ferner die Hexachlor- und Hexabromadditionsprodukte bzw. deren Halogenderivate, welche schon seit längerer Zeit

Benzolhexachlorid oder Hexachlor-1,2,3,4 hexan, $C_6H_6Cl_6$, wurde schon 1835 von Mitscherlich[4]) e er Benzol in großen, mit Chlor gefüllten Flaschen dem Son setzte. Nach Lesimple[5]) und Heys[6]) entsteht es au leiten von Chlor in siedendes Benzol. Dabei sollen[7]) stitutionsprodukten, zunächst Benzoldichlorid, $C_6H_6Cl_2$, tetrachlorid, $C_6H_6Cl_4$, entstehen; Additionsprodukte wurd bildet, wenn Benzol mit Kaliumchlorat und Salzsäure beh

Zur Bereitung des Hexachlorcyklohexans leitet ma licht Chlor auf die Oberfläche von Benzol, welches sich in Kolben befindet[9]); durch Umkristallisieren des festen I heißem Benzol werden große monokline Kristalle erhalte α-Benzolhexachlorid darstellen. Sie schmelzen bei 15 bei 288°, wobei die Verbindung in Chlorwasserstoff und a Trichlorbenzol zerfällt:

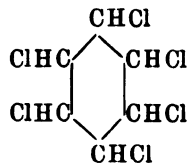
$$C_6H_6Cl_6 = C_6H_3Cl_3 + 3\,HCl.$$

---

[1]) Loc. cit. — [2]) Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. (1901). — [3]) Markownikow, Ann. Chem. Pharm. **302**, 12 Centralbl. **1898**. II, 578. — [4]) Pogg. Ann. **35**, 370 (1835); chim. phys. [2] **56**, 66; Laurent, Ann. Chem. Pharm. **23**, [5]) Ibid. **137**, 123 (1866). — [6]) Zeitschr. f. Chem. **1871**, 293. Jahresber. **1862**, 414. — [8]) Jungfleisch, ibid. **1868**, 355. und Everhart, Amer. Chem. Journ. **2**, 205 (1881).

hes Kali bildet glatt dasselbe Trichlorbenzol. Zink entzieht nzolhexachlorid in alkoholischer Lösung sämtliches Chlor und t daraus Benzol (Zinin[1]).

β-Benzolhexachlorid, ein Stereomeres der α-Verbindung[2]), eben dieser, wenn Chlor in siedendes Benzol im Sonnenlicht wird (Meunier[3]), oder indem Chlor durch Natronlauge, t Benzol überschichtet ist, geleitet wird (Mattews[4]). Man in regulären Oktaëdern, Tetraëdern oder Würfeln kristalli--Verbindung entweder durch 30stündiges Kochen der Roh- mit starker Kaliumcyanidlösung, welche die α-Verbin- Trichlorbenzol zerlegt, während jene unverändert bleibt, durch Destillation im Dampfstrome, wobei nur die α-Ver- bergeht (Mattews). β-Benzolhexachlorid, welches durch isieren aus Alkohol gereinigt wird, schmilzt bei 300° und bei 310°. Von alkoholischem Kali wird es in asymmetrisches nzol zerlegt. Daraus geht hervor, daß die beiden Benzol- le stereomer sind und die Konstitution



das Heptachlor-1,1,2,3,4,5,6-cyklohexan, $C_6H_5Cl_7$, zwei stereomeren Formen vor. Mattews[5]) stellte sie in Weise wie die isomeren Benzolhexachloride aus Chlorbenzol rennte sie durch Wasserdampfdestillation voneinander. Die x-Verbindung schmilzt bei 146°, die nicht flüchtige β-Ver- bei 260°. Beide gehen durch Überhitzung oder Behandeln olischem Kali in 1,3,4,5-Tetrachlorbenzol über.

zolhexabromid, $C_6H_6Br_6$, wurde auch zuerst von Mitscher- rgestellt, und zwar durch Einwirkung von Brom auf Benzol nlicht. Dabei entsteht die niedriger, bei 212 bis 215° schmel- Verbindung, welche in rhombischen Prismen kristallisiert hloroform leicht löslich ist. Sie wird von alkoholischem Kali etrisches Tribrombenzol verwandelt. Die zweite oder β-Modi- entsteht nebenbei, wenn man Benzol mit Brom in Gegenwart oz. Natriumhydroxydlösung oder Wasser bei niedriger Tem- ehandelt (Orndorff und Howells[7]). Es bildet monokline,

---

itschr. f. Chem. 1871, 284. — [2]) Friedel, Chem. Centralbl. 1891, I, Compt. rend. 98, 436 (1884); vgl. Schüpphaus, Ber. d. deutsch. 17, 2256 (1884). — [4]) Chem. Centralbl. 1891, I, 661. — [5]) Ibid. 15. — [6]) Ann. Chem. Pharm. 16, 173 (1835). — [7]) Chem. Centralbl. 163.

bei 253° schmelzende Prismen, welche in siedendem Chlor löslich sind.

Methylcyklohexan, $C_6H_{11}.CH_3$, erhielten Ze Generosow[1]) aus α-Methylpimelinsäure, und zwar über d cyklische Keton und den entsprechenden Alkohol. durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (1,96) auf 230° i wasserstoff verwandelt. Da letzterer durch Jodwassers Isomerisierung zu Dimethylcyklopentan erfährt, wird er reinerem Zustande durch Reduktion des Methyljodcyklohe staub und Eisessig (Knövenagel und Tübben[2]) oder des Methyl-1-brom-3-cyklohexans mit Zinkstaub und A kownikow[3]) dargestellt. Erwähnenswert sind ferner des Methylcyklohexans aus Chlorcyklohexan und Zink sanow[4]), aus Toluol durch katalytische Hydrierung mi teiltem Nickel (Sabatier und Senderens[5]), sowie aus toluylsäure, beim Erhitzen mit Chlorzink (Einhorn[6]).

In nicht völlig reinem Zustande ist das Methylcyk 1885 von Milkowsky[7]) im kaukasischen Petroläthe worden. Mit Dimethylcyklopentan gemischt kommt es auch in dem Hexahydrotoluol Wredens[8]) vor, sowie i wasserstoff, welchen Markownikow[9]) aus Suberylal heptenol) bei stärkerem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäur

Methylcyklohexan ist eine wasserhelle, ligroinähn Flüssigkeit, welches bei 103° (korr.), bei 100,2° unter siedet und das spez. Gew. $D_4^{18.5} = 0{,}7662$ (Knövenagel besitzt; Markownikow[3]) gibt $D_0^0 = 0{,}7859$ und D_0^{20} Gegen Reagenzien verhält es sich wie die Homologe Aluminiumchlorid führen es in das bei 282 bis 283° schm bromtoluol über, wodurch selbst die kleinsten Mengen de fiziert werden können (Zelinsky und Generosow). V stickoxydfreier Salpetersäure wird es erst nach längerem Über seine Isomerisation zu Dimethylcyklopentan vgl. S.

Durch Einwirkung von Chlor auf rohes Methylc Erdöls (Heptanaphten) erhielt Milkowsky[10]) das He chlorid, $C_7H_{13}Cl$, eine farblose Flüssigkeit vom Siede und spez. Gew. 0,9769 bei 0°, 0,9589 bei 20°. Wi

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 729 (1896); vgl. 30, 1537 (1897). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 297, 159 (1897). — phys.-chem. Ges. 35, 1023 (1903). — [4]) Ber. d. deutsch. chem (1899). — [5]) Compt. rend. 132, 210, 1254 (1901). — [6]) Ann 300, 161 (1898). — [7]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 17, 37 (1 Chem. Pharm. 187, 179 (1877). — [9]) Journ. prakt. Chem. [2] 49, 430 (1894); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1216 (1897 russ. phys.-chem. Ges. 17, 37 (1885). — [11]) Ibid. 23, 40 (1891)

, ist letzteres kein einheitliches Produkt, da es sich in drei ionen, 150 bis 155°, 155 bis 157° und 157 bis 159°, zer-

Markownikow[1]), welcher einige von den in der folgenden zeichneten Verbindungen von neuem dargestellt und ihnen re Konstanten beigibt, treten die aus aktivem Methyl-1-cyklo- largestellten 3-Halogenderivate in zwei stereoisomeren Modi- auf, von denen die eine unbeständiger ist.

gender Tabelle seien die aus synthetischem Material dar- Halogensubstitutionsprodukte des Methylcyklohexans an-

	Formel	Siedepunkt	Spez. Gewicht
-1-cyklo-	$CH_3 . C_6H_{10}Cl$	53—55° (Druck 40 mm) 148—151° (ohne Zersetz.)	—
-3-cyklo-	$CH_3 . C_6H_{10}Cl$	56—57° (Druck 10 mm)	$D_4^{15} = 0{,}9706$
or-3,3-	$CH_2 . C_6H_9Cl_2$	unbeständig	—
-3-cyklo-	$CH_3 . C_6H_{10}Br$	70—71° (Druck 10 mm)	$D_4^{15} = 1{,}2543$
-3-cyklo- s[6])	$CH_3 . C_6H_{10}Br$	62° (Druck 8 mm)	$D_4^{19} = 1{,}2789$; $\alpha_D = +5°45'$ (in 2 dcm-Rohr)
mcyklo-	$CH_3 . C_6H_9Br_2$	117—118° (Druck 20 mm)	$D_4^{15} = 1{,}5176$
-cyklo-	$CH_3 . C_6H_{11}J$	82—83° (Druck 10 mm)	$D_4^{15} = 1{,}5516$

Dimethylcyklohexane, $C_6H_{10}(CH_3)_2$.

em- oder Dimethyl-1,1-cyklohexan betrachten und Lepeschkin[9]) das Dihydro-Isolaurolen, C_8H_{16},

n. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 1023 (1903). — [2]) Markownikow rdyntzew, ibid. **32**, 202 (1900); Chem. Centralbl. **1900**, II, növenagel, Ann. Chem. Pharm. **297**, 153 (1897). — [4]) Klages, tsch. chem. Ges. **32**, 2568 (1899). — [5]) Knövenagel, Ann. m. **297**, 153 (1897); Kondakow und Schindelmeiser, Journ. [2] **61**, 482, 576 (1900). — [6]) Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. 34 (1897). — [7]) Knövenagel, Ann. Chem. Pharm. **297**, 159 Wallach, ibid. **289**, 343 (1896); Knövenagel, ibid. **297**, 154 nsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1534 (1897). — [9]) Ann. n. **319**, 303 (1901); Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 549 (1902).

welches durch Hydrierung des aus Isolauronolsäure d dioxydabspaltung erhaltenen Isolaurolens entsteht. Diby bildet eine Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die b das spez. Gew. $D_4^{18} = 0{,}7728$ besitzt und optisch inakti

Dimethyl-1, 2-cyklohexan, $C_6H_{10}(CH_3)_2$, erhiel und Senderens[1]) aus o-Xylol nach ihrer mehrmals erwäl als campherartig riechende, bei 126° (korr.) siedenc $D_4^0 = 0{,}8008$.

Dimethyl-1,3-cyklohexan wurde in rohem Z von Beilstein und Kurbatow[2]), später von Marko Oglobin[3]) aus kaukasischem Petroleum abgeschieden un genannt. Unrein entsteht es ferner durch Erhitzen von Camphersäure (Wreden[4]) und von Heptanaphtensäure (. Jodwasserstoffsäure. Synthetisch stellte Zelinsky[6]) de dem Dimethyl-1,3-cyklohexanon-2 nach dem Verfahre dar, Knövenagel[7]) aus Dimethyl-1, 3-jod-5-cyklc Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure, Sabatie derens[8]) durch katalytische Hydrierung des m-Xylols larem Nickel.

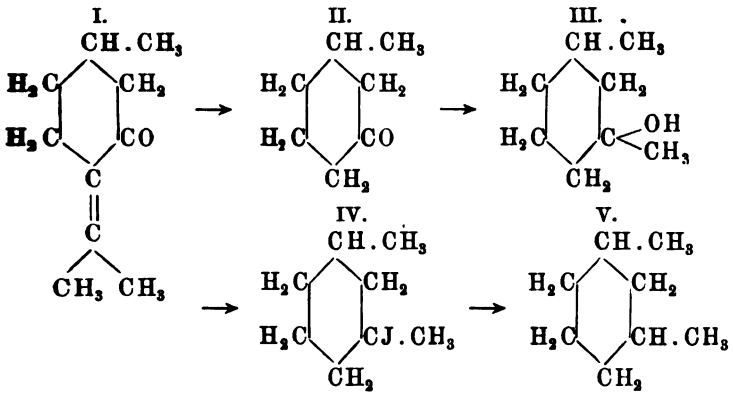
Der Kohlenwasserstoff ist eine ligroinartig riechen welche bei 120° (Druck 744 mm) siedet und das spez. Gew. besitzt. Beim Erhitzen mit Salpeter-Schwefelsäure bil metrisches Trinitro-m-xylol vom Schmelzp. 175°, wodur werden kann.

Durch Einwirkung von rauchender Brom- und Jodw auf Dimethyl-1,3-cyklohexanol-5 entstehen Dimethyl- und Dimethyl-1,3-jod-5-cyklohexan, $(CH_3)_2C_6H_9J$, welche bei 67 bis 69° (Druck 6 mm) bz (Druck 10 mm) sieden. Ersteres zeigt $D_4^{15} = 1{,}2037$, $= 1{,}439$ (Knövenagel).

Ein optisch-aktives Dimethyl-1,3-cyklohexa Zelinsky[9]) in folgender Weise dargestellt. Er baute aktivem Pulegon (I.) erhaltenen Methyl-2-cyklohexanon-3 (Magnesiummethyljodid das Dimethyl-1,3-cyklohexanol-3 führte dieses über das bei 84° siedende 3-jodid (IV.) in Weise in den Kohlenwasserstoff (V.) über:

---

[1]) Compt. rend. 132, 210, 1254 (1901). — [2]) Ber. d. deut 13, 1820 (1880). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, 329 (18 Chem. Pharm. 187, 156 (1877); vgl. Ballo, ibid. 197, 322 (18 Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 923 (1892); Balbiano u Chem. Centralbl. 1904, II, 955. — [5]) Ber. d. deutsch. c 2710 (1891). — [6]) Ibid. 28, 781 (1895). — [7]) Ann. Chem. 167 (1898). — [8]) Loc. cit. — [9]) Ber. d. deutsch. chem. (1902).



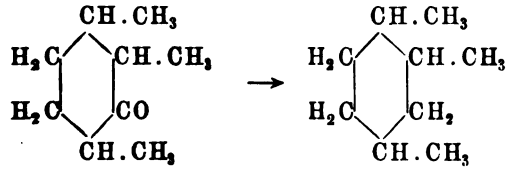
Es resultierte ein aktives Dimethylcyklohexan vom Siedep. 119,5 120° (Druck 739 mm) und spez. Gew. $D_4^{26} = 0{,}7661$; $[\alpha]_D$ wurde + 0,69 gefunden.

Dimethyl-1,4-cyklohexan, das vierte Isomere, wurde aus dem Methyl-1,4-cyklohexandiol-2,5 (Dimethylchinit) durch Überführung das Dibromid, $(CH_3)_2.C_6H_8Br_2$ (cis-Modifikation flüssig, trans-Modifikation fest; Schmelzp. 93 bis 94°) und Reduktion derselben vermittelst Zinkpalladiums dargestellt (Zelinsky und Naumow[1]). Ferner entsteht es durch Hydrierung von p-Xylol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel (Sabatier und Senderens[2]). Es stellt eine fenchelartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 120° (korr.) und spez. Gew. D_4^{20} 0,7690, $D_4^0 = 0{,}7866$ dar. Brom und Aluminiumbromid führen es in Tetrabrom-p-xylol vom Schmelzp. 252 bis 253° über, wodurch es erkannt werden kann.

Anhangsweise sei hier das Äthylcyklohexan, $C_6H_{11}.C_2H_5$, kurz erwähnt. Es entsteht aus Zinkäthyl auf Chlorcyklohexan (Kursanow[3]), sowie aus Äthylbenzol (Sabatier und Senderens). Letztere fanden den Siedep. 130° (korr.) und das spez. Gew. $D_4^0 = 0{,}8025$ an.

Trimethylcyklohexane, $C_6H_9(CH_3)_3$ und Isomeren.

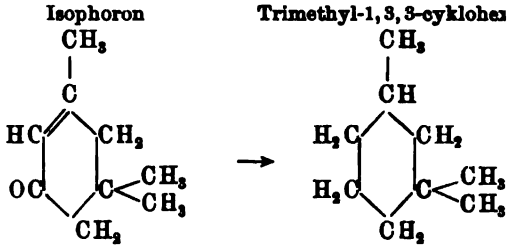
Trimethyl-1,2,4-cyklohexan, Hexahydropseudocumol, erhielten Zelinsky und Reformatzky[4]) durch Umwandlung des aus 1,2,4-Trimethylpimelinsäure entstehenden Cyklohexanons:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3206 (1898). — [2]) Compt. rend. **132**, (1901). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2973 (1899). — [4]) Ibid. **28**, (1895); **29**, 214 (1896).

und Sabatier und Senderens[1]) aus Pseudocume Hydrierungsmethode vermittelst Nickel. Früher hatte walow[2]), wenn auch kaum rein, durch Hydrierung von mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 280° dargestellt Körper siedet bei 143 bis 144° (korr.) und hat das spez. Gew. D $D_4^0 = 0{,}8052$.

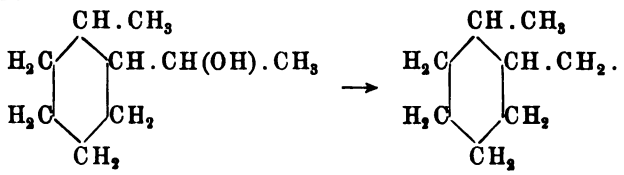
Trimethyl-1,3,3-cyklohexan wurde von Isophoro von Knövenagel und C. Fischer[3]) dargestellt:



Es siedet bei 137 bis 138° und besitzt das spez. Gew. D_4^1

Trimethyl-1,3,5-cyklohexan, Hexahydromesit zuerst von Baeyer[4]) in unreinem Zustande durch Erhitze tylen mit Jodphosphonium dargestellt; durch die ange Temperatur war wahrscheinlich eine partielle Isomerisatio Derselbe Kohlenwasserstoff soll, neben Pseudocumol und pseudocumol (?), bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäu pholsäure entstehen (Guerbet[5]). Rein wurde das Trim 5-cyklohexan von Sabatier und Senderens[6]) dargestellt. punkt wurde von letzteren zu 137 bis 139° (korr.), da zu $D_4^0 = 0{,}7884$ gefunden.

Methyl-1-äthyl-2-cyklohexan entsteht nach Perl Kipping[7]) durch Reduktion von Methyl-1-hexamethylenme

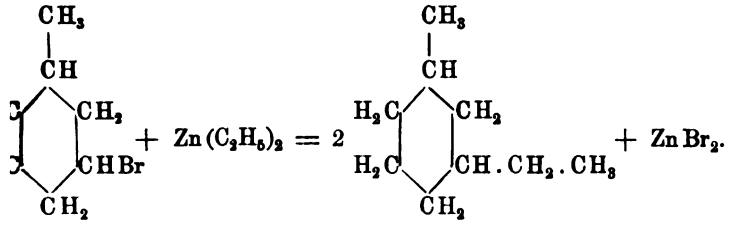


Die erhaltene, leicht bewegliche, nach Petroläther riechend siedet bei 150 bis 152°.

Methyl-1-äthyl-3-cyklohexan erhielten Zel Oberländer[8]) durch Einwirkung von Zinkäthyl auf 1-Me cyklohexan:

---

[1]) Compt. rend. 132, 1254 (1901). — [2]) Journ. russ. phy 19, 255 (1887). — [3]) Ann. Chem. Pharm. 297, 202 (1897). — [4]) Pharm. 155, 273 (1870). — [5]) Ann. chim. phys. [7] 4, 296 (189 cit. — [7]) Journ. Chem. Soc. 57, 13 (1890). — [8]) Journ. russ. Ges. 31, 496 (1899).

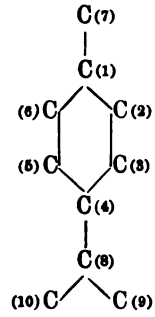


ine aktive Modifikation wurde wie das homologe aktive Dimethyl-klohexan (S. 593) dargestellt (Zelinsky[1]). Ersterer Kohlen-stoff siedet bei 149 bis 150° und zeigt das spez. Gew. D_4^{20} 989° (?); für letzteren wurden dieselben Konstanten zu 148 bis korr.) und $D_4^{17} = 0{,}7896$ gefunden.

ormal-Propylcyklohexan oder Hexahydrocumol, C_6H_{11} , wurde von Kursanow[2]) durch Einwirkung von Zinkpropyl- auf Chlorcyklohexan erhalten. Sabatier und Senderens s es aus Propylbenzol dar. Es siedet bei 153 bis 154° (korr.) igt das spez. Gew. $D_4^0 = 0{,}8091$.

p-Menthan, $C_{10}H_{20}$, und Halogenderivate.

iieser wichtige Kohlenwasserstoff, seiner Zusammensetzung nach lethyl-1-isopropyl-4-cyklohexan oder Hexahydrocymol, die gesättigte Stammsubstanz vieler monocyklischer Terpene mpherarten, wie der Limonene (des Dipentens), des Terpinens, olens, Menthols usw. Dem entsprechend ist demselben von r[3]) der Name Terpan, von Wagner[4]) die Bezeichnung Menthan n worden; wir ziehen die letztere vor. Die Nomenklatur seiner e wird durch das folgende vom Ersteren gegebene Schema er-

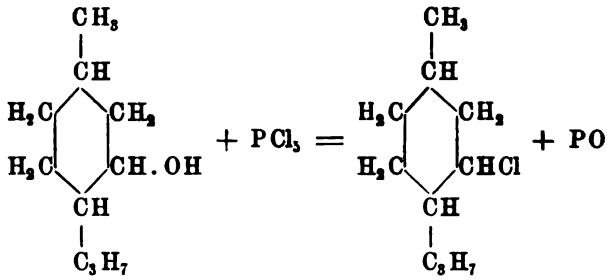


Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2680 (1902). — [2]) Ibid. **34**, 2035 Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 161 (1899). — [3]) Ber. d. deutsch. es. **27**, 436 (1894). — [4]) Ibid. **27**, 1636 (1894).

Diesen Kohlenwasserstoff, allerdings in unreinem Zus
Berkenheim[1]), sowie Kondakow und Lutschinin
Händen gehabt haben, welche ihn durch Hydrierung vo
Pinenhydrochlorid mittels Jodwasserstoffsäure bei höhere
erhielten. Rein dargestellt wurde das Menthan von K
der Oxydation von Menthylhydrazin mit alkalischer Fe
lösung, von Montgolfier[4]) durch Behandlung von 1,4-Di
(Dipentenhydrobromid) mit Natrium, von Jünger und Kl
Einwirkung von Natrium und siedendem Alkohol auf M
(3-Chlormenthan), sowie von Sabatier und Senderens
drierung von Cymol, Limonen und Terpinen mittels N
Gegenwart von fein verteiltem Nickel.

p-Menthan siedet bei 179 bis 181° und besitzt das s
= 0,8132. Es ist gegen Brom, rauchende Schwefelsäure u
Salpetersäure indifferent. Durch verdünnte Salpetersäure
es im Rohr zu verschiedenen Mononitroderivaten[7]) nitrie

Menthylchlorid oder Methyl-1-isopropyl-
cyklohexan, $C_{10}H_{19}Cl$, entsteht durch Einwirkung v
pentachlorid auf Menthol (Walter[8]):

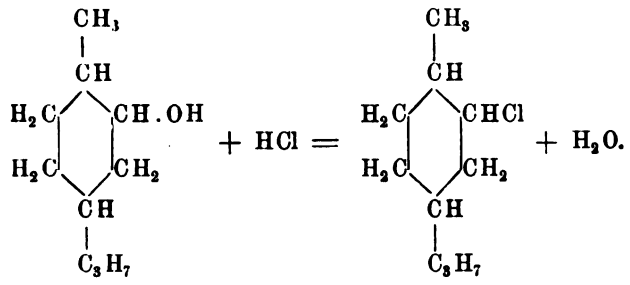


oder von konzentrierter Salzsäure bei 100°[9]). Das Proc
nicht einheitlich, sondern besteht wenigstens aus zwei
von denen das eine sekundär, das zweite tertiär und unte
entstanden ist. Jenes, welches das eigentliche Menthylchl
wurde von Kursanow[11]) durch Kochen des rohen P

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 686 (1892). — [2]) Journ
[2] 60, 257 (1899). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 872,
[4]) Ann. chim. phys. [5] 19, 158 (1880). — [5]) Ber. d. deutsch. c
317 (1896). — [6]) Compt. rend. 132, 1254 (1901). — [7]) Journ. ru
Ges. 36, 237 (1904); Chem. Centralbl. 1904, I, 1517: vgl.
Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 1027 (1899); Chem. Centr
975. — [8]) Ann. Chem. Pharm. 32, 292 (1839). — [9]) Ibid. 120,
[10]) Slavinski, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29, 118 (1897); Ch
1897, I, 1058; Kondakow und Lutschinin, Journ. prakt.
257 (1899); vgl. Berkenheim, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2
Kondakow, ibid. 28, 1618 (1895). — [11]) Ann. Chem. Pharm. 3
vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 686 (1892); Jünger und
29, 314 (1896).

holischem Kali oder Anilin rein dargestellt. Es siedet unter 38 mm k bei 114°, besitzt das spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}9535$; $D_0^{20} = 0{,}9411$ t ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -50°56'$.

Carvomenthylchlorid, Methyl-1-isopropyl-4-chlorcyklohexan, $C_{10}H_{19}Cl$, entsteht durch Einwirkung von bei 0° geättigter Salzsäure auf Carvomenthol bei 160° (Kondakow und Lutschinin[1]):



riecht nach Menthylchlorid, siedet unter 9 mm Druck bei 82 bis °, zeigt das spez. Gew. $D_4^{21} = 0{,}9450$ und ist inaktiv. Klages d Kraith[2]), welche dieselbe Verbindung durch Einwirkung von sphorpentachlorid auf Carvomenthol erhielten, geben den Siedepunkt 85° bei 20 mm Druck an.

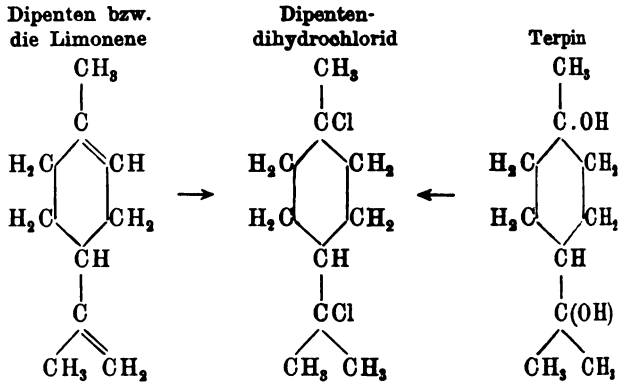
Methyl-1-isopropyl-4-dichlor-3,3-cyklohexan, $C_{10}H_{18}Cl_2$, lt das sogenannte Menthonchlorid dar, welches durch Einwirkung Phosphorpentachlorid auf Menthon entsteht (Berkenheim[3]) und e ölige Flüssigkeit darstellt.

Mit dieser Verbindung isomer sind die Dihydrochloradditionsdukte der Terpene:

Dipentendihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, entsteht sowohl aus inaktiven Dipenten wie aus den beiden Limonenen (Limonenhydrochloride) durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure, ie aus dem zugehörigen Glykol, dem Terpin, durch Austausch der droxylgruppen gegen Chlor[4]) (bezüglich der Konstitution, vgl. 118 und 120):

---

[1]) Kondakow und Lutschinin, Journ. prakt. Chem. [2] 60, 257 9). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 2551 (1899). — [3]) Ibid. 25, 686 2); Jünger und Klages, ibid. 29, 314 (1896). — [4]) Schweitzer, Chem. Pharm. 40, 338 (1841); List, ibid. 67, 370 (1848); Deville, 71, 351 (1849); Berthelot, Jahresber. 1852, 622; Tilden, Ber. d. sch. chem. Ges. 12, 1131 (1879); Bouchardat und Voiry, Ann. phys. [6] 16, 259 (1889); Wallach, Ann. Chem. Pharm. 239, (1887).



Es kristallisiert in rhombischen Tafeln, welche bei 50° schmelzen und wird beim Kochen mit alkoholischem Kali, Anilin oder Chinolin in Dipenten zurückverwandelt.

Dipentendihydrochlorid wird auch durch Addition von Chlorwasserstoff an Terpinolen gebildet[1]).

Diese höher schmelzende Verbindung gehört nach v. Baeyer der trans-Reihe an. Das entsprechende cis-Dipentendihydrochlorid schmilzt bei etwa 25° und entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die gut gekühlte Lösung des Cineols in Eisessig.

Durch Einleiten von Chlor in die Lösung des Dipentendihydrochlorids in Schwefelkohlenstoff im Sonnenlicht entstehen, je nach der Dauer der Einwirkung, Trichlormenthan, $C_{10}H_{17}Cl_3$, und Tetrachlormenthan, $C_{10}H_{16}Cl_4$[2]), welche bei 87 bzw. 108° schmelzen.

p-Menthylbromid oder Methyl-1-isopropyl-4-brom-3-cyklohexan, $C_{10}H_{19}Br$, entsteht sowohl durch Addition von Bromwasserstoff an Menthen, $C_{10}H_{16}$, als auch aus Menthol vermittelst Phosphorpentabromid[4]). In Anbetracht der Nichteinheitlichkeit des Menthylchlorids (siehe oben), dürfte das erhaltene, bei 100 bis 103° (Druck 13 mm) siedende Produkt kaum rein sein.

Ein tertiäres Menthylbromid, Methyl-1-isopropyl-4-brom-4-cyklohexan, $C_{10}H_{19}Br$, wurde von Tschugaeff[5]) durch Addition von Bromwasserstoff an reines Menthen erhalten. Es siedet unter 15 mm Druck bei 110 bis 111°.

Carvomenthylbromid, $C_{10}H_{19}Br$, welches das Methyl-1-isopropyl-4-brom-2-cyklohexan darstellt, entsteht aus dem Alkohol Carvomenthol durch Erhitzen mit höchst konzentrierter Bromwasser-

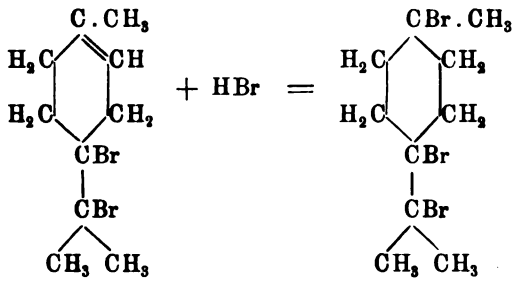
---

[1]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **239**, 24 (1887). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2863 (1893). — [3]) Wallach und Hesse, Ann. Chem. Pharm. **270**, 196 (1892). — [4]) Kondakow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1[illegible] (1895). — [5]) Chem. Centralbl. **1904**, I, 1347.

[illegible]säure auf 150°. Es siedet unter 10 mm Druck bei 95 bis 99° und riecht wie Menthylbromid (Kondakow und Lutschinin[1]).

Dipentendihydrobromid, $C_{10}H_{18}Br_2$, tritt wie das Dihydrochlorid in zwei Modifikationen auf. Oppenheim[2]), der es zuerst durch Einwirkung von Phosphortribromid auf Terpin darstellte, erhielt ein bei 42° schmelzendes Gemenge der beiden Stereomeren. Wallach[3]) bekam aus Bromwasserstoff und Dipenten, bzw. Limonen und Terpin eine bei 64° schmelzende Verbindung, welche nach v. Baeyer[4]) die trans-Modifikation darstellt. Die cis-Modifikation entsteht daneben unter Anwendung von Eisessig-Bromwasserstoff auf die genannten Körper sowie auf Terpinhydrat und Terpineol, und bleibt bei der fraktionierten Ausfällung der Lösung in den letzten Fraktionen. Sie schmilzt bei 38 bis 40°.

Durch Einwirkung von Brom auf das in Eisessig gelöste Dihydrobromid wird ein Tribromid[5]), $C_{10}H_{17}Br_3$, erhalten, welches nach v. Baeyer[5]) Tribrom-1,4,8-menthan ist und auch durch Addition von Bromwasserstoff an Terpinolendibromid entsteht:



Es kristallisiert aus Essigäther auf Zusatz von Methylalkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 110°. Durch weitere Einwirkung von Brom geht es in

Dipententetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, über. Dieses entsteht außerdem durch Addition von Brom an Dipenten, sowie durch Zusammenbringen gleicher Teile der beiden Limonentetrabromide (Wallach und Braß[7]). Dieser Verbindung kommt deshalb historisches Interesse zu, weil ihre Entdeckung der Ausgangspunkt zu den Arbeiten Wallachs in der Terpenreihe geworden ist. Sie kristallisiert aus Essigäther in charakteristischen, schilfartig gestreiften, rhombischen Kristallen, welche bei 125 bis 126° schmelzen, und ist inaktiv.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 60, 257 (1899). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 129, 152 (1864). — [3]) Ibid. 239, 13 (1887). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2863 (1893). — [5]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 264, 25 (1891). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 450 (1894). — [7]) Ann. Chem. Pharm. 225, 305 (1884); 227, 279 (1885); 246, 226 (1888); vgl. auch Renard, Ann. chim. phys. [6] 1, 223 (1884).

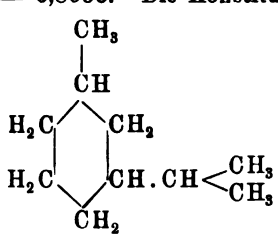
Die damit stereomeren Limonentetrabromide aktiv. Sie entstehen aus den beiden Limonenen durch Brom, kristallisieren in rhombisch-hemiëdrischen Kristallen 104 bis 105°[1]).

Menthyljodid, $C_{10}H_{19}J$, ist ein schweres Liquidur Menthol durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure erhal leicht zersetzlich ist[2]).

Dijod-1,8-menthan oder Dipentendihydrojod entsteht leicht durch Einleiten von Jodwasserstoff in Cineol, durch Schütteln von Terpinhydrat mit konzentrier stoffsäure, sowie bei der Addition von Jodwasserstoff an Limonene und Dipenten (Wallach[3]). Die dabei erhal stellt die trans-Verbindung dar; sie kristallisiert a in rhombischen Prismen (Schmelzp. 77°), manchmal auch Nadeln (Schmelzp. 78 bis 79°). Die cis-Verbindun kleiner Menge, neben letzterer, bei der Einwirkung von Ph auf Terpin. Sie ist löslicher und schmilzt unter 50°. Bei zersetzlich und geben, mit Anilin, essigsaurem und alkoh gekocht, Dipenten.

Hexahydroisocymol oder m-Menthan, C_{10}

Auch dieser Kohlenwasserstoff, welcher Methyl-1-3-cyklohexan darstellt, hat erhebliches theoretisches Int den Stammkohlenwasserstoff der Carvestren- bzw. Sylvestren darstellt. Er wurde von Knövenagel[4]) aus dem syn gestellten Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexenon-5 in gewöhr erhalten. Der Siedepunkt liegt bei 167 bis 168° und d Gewicht beträgt $D_4^{14} = 0{,}8033$. Die Konstitution ist die



Methyl-1-isopropyl-3-chlor-5-cyklohexan, C_{10} steht aus dem entsprechenden Alkohol vermittelst Salzsäur

---

[1]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **227**, 280 (1885); **239**, 3 12 (1891); v. Baeyer und Villiger, Ber. d. deutsch. chem. (1894). — [2]) Oppenheim, Ann. Chem. Pharm. **130**, 176 (1864) Chem. Pharm. **225**, 300 (1884); **230**, 249 (1885); **239**, 13 128 (1889); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 3072 (1893). — [4]) Pharm. **297**, 174 (1897).

Druck bei

an Dihalogen

stoff an

trendihydr

off in die

ition erhalten.

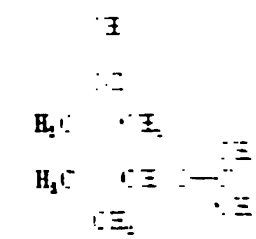
s durch Kochen

in die Komponenten

n. bei 72°

599. Nach

as hat das



trendihydrobromid $C_{10}H_{16}Br_2$, und Sylvestren

id. $C_{10}H_{16}J_2$, werden

72°, letzteres bei 66 bis 67°.

trentetrabromid. $C_{10}H_{16}Br_4$, wird nur aus dem

halten. Man verdünnt den Kohlenwasserstoff mit

ungen unter guter Kühlung einwirken und scheidet

n Wasserzusatz ab. Die erstarrte Verbindung

er oder Äther, schmilzt bei 136° und ist

stehen bei der Bromierung ölige Isomeren.

trendihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, aus Carvestren und

argestellt, bildet lange Prismen, welche bei

und. Das Dihydrobromid, $C_{10}H_{18}Br_2$,

v. Baeyer[3]).

Höhere Homologen des Cyklo

mologe des Menthans, das Äthy

es deshalb von Interesse ist, wei

ne gesättigte Kohlenwasserstoff

en

rberg

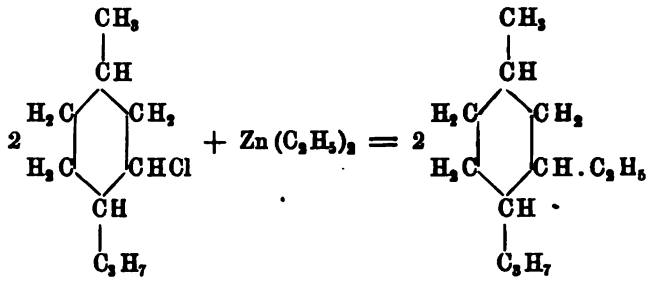
Pharm.

[3]. — [3] Wallach und

misch. chem. Ges. 27, 1919.

883).

ist. Kursanow[1]) erhielt es durch Einwirkung von Zi
l-Menthylchlorid:

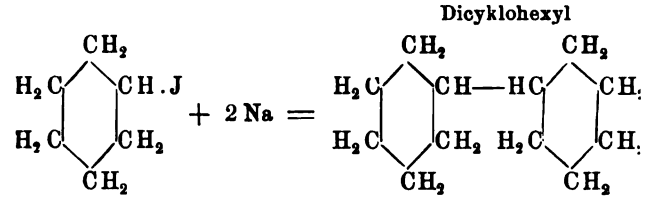


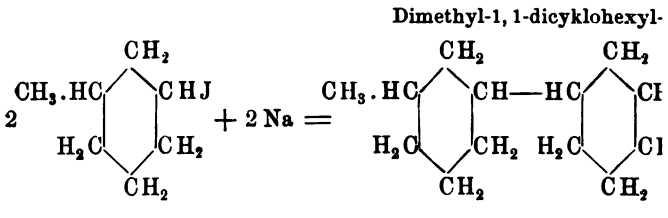
Es siedet bei 207 bis 208° (bei 736 mm Druck) und hat $D_0^0 = 0{,}8275$; $D_0^{20} = 0{,}8146$; $D_{20}^{22} = 0{,}8159$. Das Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D = -12°\,15'$.

Diäthyl-1, 3-cyklohexan, $C_6H_{10}(C_2H_5)_2$, stellten und Rudewitsch[2]) aus dem aus $\alpha\alpha$-Diäthylpimelinsäure e Diäthyl-1, 3-cyklohexanon dar. Der Kohlenwasserstoff ist helle Flüssigkeit von Petroleumgeruch, dessen Siedepunkt 171° und spez. Gew. D_4^{22} zu 0,7957 gefunden wurde.

Dicyklohexyl und Dimethyl-1, 1-dicyklohexyl

Diese beiden Kohlenwasserstoffe erhielt Kursanow[3]) wirkung von Natrium auf Jodcyklohexan bzw. Methyl-1-j hexan:





[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33, 289 (1901). — [2]) Ber chem. Ges. 28, 1343 (1895). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. G (1902).

Dicyklohexyl, $C_{12}H_{22}$, ist ein dickflüssiges Öl mit schwachem Geruch vom Siedep. 234 bis 236°; spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}8777$; $D_0^{10} = 0{,}8644$. Es erstarrt in der Kältemischung zu einer kristallinischen Masse. Von Salpetersäure und alkoholischer Kaliumpermanganatlösung wird es nicht angegriffen.

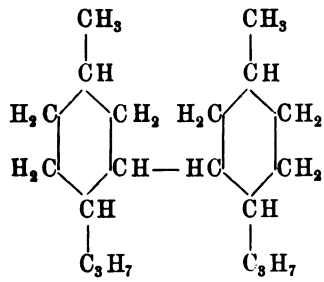
Dimethyl-1,1-dicyklohexyl-3,3, $C_{14}H_{26}$, siedet bei 264° und hat die Dichte $D_0^0 = 0{,}8924$, $D_0^{20} = 0{,}8789$, $D_{20}^{20} = 0{,}8803$. Da es aus aktivem Material hergestellt wurde, so dreht es das polarisierte Licht: $[\alpha]_D = -3°\,44'$.

Zu dieser Reihe gehört auch das Dimenthyl, $C_{20}H_{38}$. Bei der Einwirkung von Natrium auf das Menthylchlorid von gewöhnlichem Menthol entstehen zwei Verbindungen dieser Zusammensetzung, eine feste und eine flüssige, welche wahrscheinlich stereoisomer sind.

Flüssiges Dimenthyl siedet bei 195 bis 197° (Druck 30 mm) und zeigt das spez. Gew. $D_0^{20} = 0{,}8911$, $D_{20}^{20} = 0{,}8925$, sowie das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -28°\,1'$.

Das feste Dimenthyl besitzt den Siedep. 185 bis 186° (21 mm) und schmilzt bei 105,5 bis 106°. $[\alpha]_D$ in 19,4 proz. Lösung ist $-51°\,18'$.

Die Konstitution, welche wenigstens für das feste Dimenthyl feststeht, ist die folgende (Kursanow[1]):



Anhang: Höhere Naphtene.

Markownikow und Oglobin[2]) gaben, wie im allgemeinen Teile (S. 99 ff.) angegeben wurde, den in dem kaukasischen Erdöl vorkommenden gesättigten Kohlenwasserstoffen der alicyklischen Reihe den Namen **Naphtene.** Daß diese Körper keine reine und einheitliche Substanzen darstellten, ging daraus hervor, daß verschiedene Forscher nicht dieselben physikalischen Konstanten für die aus verschiedenem Material dargestellten Fraktionen erhalten konnten. Dies wurde zur Gewißheit, nachdem Zelinsky, Kishner, Markownikow, Aschan und andere zeigten, daß schon unter den einfacheren Naphtenen Repräsentanten von wenigstens zwei Kohlenwasserstofftypen, nämlich Cyklopentanen und Cyklohexanen, sicher vorhanden sind.

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33, 289 (1901). — [2]) Ibid. 15, 331 (1883).

Die Bezeichnung „Naphtene" darf daher nur als Samm die natürlich vorkommenden alicyklischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} gebraucht werden, sowie für diejenigen unreinen aus Petroleum, welche in ihrer Zusammensetzung bekannt deren Konstitution nicht feststeht, oder welche nicht einh Markownikow hat zwar später den Sinn dieser Benennun geändert, daß das Cyklohexan Naphten par excellence, Homologen Methyl-, Dimethylnaphten usw. genannt worden ist aus verschiedenen Gründen zu verwerfen: Erstens i einer einheitlichen Nomenklatur; zweitens weil es zu Mißver führt, indem z. B. das natürlich vorkommende Naphten M pentan daher kein „Naphten" im letzteren Sinne wäre; dritt Markownikow die Bezeichnung „Naphten" für diejenig Kohlenwasserstoffe aus der Naphta beibehalten worden, dere tion noch unbekannt ist.

Wie aus dem Vorigen hervorgeht, sind einige der Naphtene als Cyklopentane und Cyklohexane erkannt worde entsprechend in das System eingereiht. Das Hexanaphten naphten Markownikows und Oglobins ist z. B. als M pentan bzw. Methylcyklohexan erkannt worden. Es darf hervorgehoben werden, daß, je höher der Siedepunkt dieser liegt, um so größer ist die Anzahl der Isomeren und desto Wahrscheinlichkeit, daß in diesen Fraktionen einheitliche K liegen.

Die Naphtene beanspruchen wegen ihres reichlichen V und ihrer in der Zukunft eventuellen technischen Verwend sonderes Interesse. Daher werden möglichst vollständige An ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften gegeben Material nicht zu zersplittern, werden hier auch die d Naphtenen zugehörigen Chloride, Nitro- und Amidoverbind aus den Chloriden erhaltenen Naphtenalkohole und un Naphtylene, C_nH_{2n-2}, behandelt, doch heben wir nochm daß die von verschiedenen Autoren mitgeteilten Angaben physikalischen Eigenschaften fast immer auseinander geh Beweis für die Unreinheit des angewandten Materials.

Die Reindarstellung der technischen Naphtene nach de Markownikows[1]) wurde schon früher (S. 392) angeführt. nur nochmals erwähnt, daß die Kohlenwasserstoffe der Cy reihe gegen konzentrierte Salpetersäure wenig beständig davon leicht gelöst werden; dadurch kann unter Umständen nung der Cyklohexane von den ersteren bewirkt werden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 301, 154 (1898); Chem. Revue 189 vgl. Wischin, Die Naphtene (Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunsch S. 35.

Unter den niederen Naphtenen wurden schon früher folgende erwähnt: Cyklopentan, C_5H_{10} (S. 470); Methylcyklopentan, $CH_3.C_5H_9$ (S. 471); Dimethylcyklopentan, $(CH_3)_2C_5H_8$ (S. 473); Cyklohexan, C_6H_{12} (S. 585); Methylcyklohexan, $CH_3.C_6H_{11}$ (S. 590); Dimethyl-1,3-cyklohexan, $(CH_3)_2C_6H_{10}$ (S. 592). Von diesen Verbindungen ist in den letzteren Publikationen Markownikows Cyklohexan schlechtweg Naphten genannt, Methylcyklopentan Heptanaphten, Methylcyklohexan Heptanaphten und Dimethyl-1,3-cyklohexan als Oktonaphten bezeichnet, was zur weiteren Namenverwirrung beigetragen hat.

Das Oktonaphten des Erdöls, C_8H_{16}, wurde zuerst von Beilstein und Kurbatow[1]), später von Markownikow und Oglobin[2]) im kaukasischer Naphta aus Balachany, sowie von Jakowkin[3]) aus dem Erdöl von Bibi-Eibat isoliert und näher untersucht. Es siedet bei 119° und zeigt das spez. Gew. 0,7714 (0°) und 0,7582 (17°). Daß der Kohlenwasserstoff nicht rein ist, zeigt doch das niedrige spezifische Gewicht.

Beim Chlorieren des Oktonaphtens entstehen gleichzeitig zwei Monochloride, $C_8H_{15}Cl$, und ein Dichlorid, $C_8H_{14}Cl_2$, welche durch Fraktionieren getrennt werden (Jakowkin).

	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht
α-Oktonaphtenchlorid	173—176°	$D_{20}^{20} = 0{,}9374$
β-Oktonaphtenchlorid	169—172	„ $= 0{,}9230$
Oktonaphtendichlorid	225—235	—

Ein drittes, bei 167 bis 168° siedendes Monochlorid, $C_8H_{15}Cl$, erhielt Schukowsky[4]) aus einem Oktonaphten des Petroleums. Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig auf 200° wurden daraus erhalten ein Oktonaphtylen, C_8H_{14}, vom Siedep. 117 bis 121°, sowie der bei 195 bis 200° siedende Essigsäureester eines Oktonaphtenalkohols; der Siedepunkt des Alkohols 182,5 bis 184,5°; spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}8920$; $D_0^{20} = 0{,}8790$.

α- und β-Oktonaphtenchlorid geben beim Erhitzen mit Calciumjodid die entsprechenden Jodide, $C_8H_{15}J$. Daß β-Jodid setzt sich mit essigsaurem Silber zu einem Essigsäureester, $C_8H_{15}.O.C_2H_3O$, um, welcher bei 196 bis 200° siedet. Aus dem α-Jodid wird dagegen mit feuchtem Silberoxyd ein Alkohol erhalten, welcher sekundär ist, da er durch Oxydation ein Keton liefert (Putochin[5]).

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1820 (1880). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **15**, 237, 307 (1883). — [3]) Ibid. **16**, 294 (1884). — [4]) Ibid. **24**, 201 (1892); Chem. Centralbl. **1893**, I, 392. — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **16**, 295 (1884).

Isooktonaphten, C_8H_{16}, wurde von Putochin aus den Zwis fraktionen des Okto- und Nononaphtens isoliert und später Pautinsky[1]) näher untersucht. Es siedet bei 122 bis 123° und das spez. Gew. 0,7835 (0°); 0,7681 (20°). Bei der Chlorierung stehen zwei Isooktonaphtenchloride, $C_8H_{15}Cl$, mit folgenden E schaften:

α-Verbindung: Siedep. 176 bis 179°; spez. Gew. $D_0^0 = 0.9$ $D_{20}^{20} = 0{,}9578$.

β-Verbindung: Siedep. 179 bis 182°; spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}9$ $D_{20}^{20} = 0{,}9579$.

Nononaphten, C_9H_{18}, wurde von Markownikow und Oglob in kaukasischer Naphta und von M. Konowalow[3]) sowohl aus Erdöl von Balachany wie aus Bibi-Eibat isoliert und von letzt näher untersucht[4]). Es siedet bei 135 bis 137° und zeigt das Gew. $D_0^{20} = 0{,}7681$; $D_{20}^{20} = 0{,}7694$.

Bei der Einwirkung von Chlor auf diesen Kohlenwasserstoff stehen mehrere Monochloride, $C_9H_{17}Cl$, mit folgenden Eigenscha

				Spez. Gewicht
1.	Fraktion	182 bis 184°	. .	$D_0^{20} = 0{,}9288$;
2.	„	185 „ 188°	. .	„ $= 0{,}9375$; $D_{20}^{20} = 0{,}93$
3.	„	191 „ 194°	. .	„ $= 0{,}9454$.

Von diesen wurde die Fraktion 2. in weitaus größter Menge erha

Durch Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf das 185 bis 188° siedende Chlorid entstand ein bei 108 bis 110° u 20 mm Druck siedendes Nononaphtenjodid, $C_9H_{17}J$, welches, essigsaurem Silber in Eisessig erhitzt, in den Essigester des No naphtenalkohols verwandelt wurde (Konowalow[4]). Letzt hatte die Zusammensetzung $C_9H_{17}.O.C_2H_3O$ und siedete bei 20 Durch Kochen mit methylalkoholischem Kali entstand daraus ferner Nononaphtenalkohol, $C_9H_{17}.OH$, welcher bei 189 bis 192° ko und das spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}9111$; $D_{20}^{20} = 0{,}8972$ zeigte.

Essigsaures Silber wirkt auf das Nononaphtenchlorid vom Sie 182 bis 184° ein, unter Bildung des Nononaphtylens, C_9H_{16}, Siedep. 135 bis 137°. Eine niedere Fraktion, welche ein isom Nononaphtylen enthält, siedet bei 131 bis 133°.

Nitroprodukte des Nononaphtens werden bei der Einwirkung stark verdünnter Salpetersäure ($D = 1{,}075$) auf den Kohlenwasser bei einer 115° nicht übersteigenden Temperatur erhalten. Es

---

[1]) Dissertation, Moskau 1886. — [2]) loc. cit. — [3]) Dissertation, Mo (Twer 1889). — [4]) loc. cit. und Journ. russ. phys.-chem. Ges. **22**, 4, (1890); **23**, 446 (1891); **25**, 389, 422 (1893).

haben zwei Mononitrononononaphtene, $C_9H_{17}.NO_2$, ein sekundäres zu etwa 20 Proz. und ein tertiäres zu 62 Proz. Sie werden vermittelst Alkalien getrennt (vgl. S. 402), worin dieses unlöslich ist, während jenes in Lösung geht (Konowalow[1]).

Das sekundäre Nitrononononaphten ist eine scharf riechende Flüssigkeit, welche bei 224 bis 226° siedet und das spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}9947$; $D_0^{50} = 0{,}9754$ zeigt. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht, neben kleinen Mengen eines Nononaphtenketons (siehe unten), das sekundäre Nononaphtenamin, $C_9H_{17}.NH_2$, eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 175,5 bis 177,5° (Druck 752 mm) und dem spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}8434$; $D_{20}^{20} = 0{,}8270$. Es ist stark alkalisch, zieht Kohlensäure aus der Luft an und vereinigt sich energisch mit Säuren zu Salzen, welche mit Ausnahme des oxalsauren und pikrinsauren nicht kristallisieren.

Das Nononaphtenketon, $C_9H_{16}O$, entsteht als Nebenprodukt der Reduktion des Nitrononononaphtens. Es ist eine pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, welche unter 746 mm Druck bei 180 bis 182° siedet: spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}8903$; $D_{20}^{22} = 0{,}8747$. Das bei 220 bis 225° unter partieller Zersetzung siedende Oxim, $C_9H_{16}:NOH$, ist ölig.

Tertiäres Nitrononononaphten, $C_9H_{17}.NO_2$, siedet unter Atmosphärendruck unter deutlicher Zersetzung bei 220 bis 226° ($D_0^0 = 0{,}9919$; $D_0^{20} = 0{,}9766$) und gibt die Liebermannsche Reaktion. Das daraus vermittelst Zinn und Salzsäure erhaltene tertiäre Nononaphtenamin, $C_9H_{17}.NH_2$, siedet bei 173 bis 175° (Druck 751 mm); $D_0^0 = 0{,}8485$; $D_0^{20} = 0{,}8329$. Die Salze sind wenig charakteristisch.

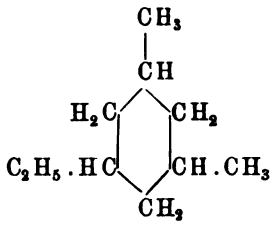
Konowalow hält das bei 135 bis 137° siedende Nononaphten für Trimethyl-1,2,4-cyklohexan, da er durch Erhitzen von Pseudocumol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor einen Kohlenwasserstoff erhielt, welcher mit Nononaphten identisch zu sein scheint. Da indes in anderen Fällen eine Isomerisation bei der Anwendung dieses Reagenzes nachgewiesen worden ist (vgl. S. 237 ff.), so ist diese Ansicht durch neue Versuche zu bestätigen.

Die Dekanaphtene, $C_{10}H_{20}$, des kaukasischen Petroleums sieden bei 165 bis 175°. Der Kohlenwasserstoff, welchen Markownikow und Oglobin in dem bei 160 bis 162° siedenden Teile des kaukasischen Petroleums auffanden, hatte das spez. Gew. 0,795 (0°) bzw. 0,783 (15°) und wurde α-Dekanaphten genannt. In einer späteren Mitteilung zeigte Subkow[2]), daß diesem Dekanaphten der Siedep. 162 bis 164° zukommt. Beim Chlorieren wird ein Monochlorid, $C_{10}H_{19}Cl$, vom Siedep. 206 bis 209° und spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}9335$; $D_0^{20} = 0{,}9186$,

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 389 (1893); Chem. Centralbl. 1893, I, 858. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 382 (1893); Chem. Centralbl. 1893, II, 857.

in Gegenwart von Wasser außerdem ein Dichlorid und ein Trichlo erhalten. Beim Erhitzen des Monochlorids mit essigsaurem Natri auf 210° entsteht neben dem Naphtylen, $C_{10}H_{18}$, ein bei 224 bis 2 siedender Essigester des Dekanaphtenalkohols ($D_0^0 = 0{,}92$ Der entsprechende Alkohol, $C_{10}H_{19}OH$, siedet bei etwa 215° und das spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}8856$. Das erwähnte Naphtylen ließ sich zwei Fraktionen teilen, welche bei 159 bis 162° ($D_0^0 = 0{,}8116$) b 162 bis 165° ($D_0^0 = 0{,}8175$) siedeten.

β-Dekanaphten, $C_{10}H_{20}$, wurde von Rudewitsch[1]) aus d russischen Petroleum abgeschieden und für Dimethyl-1,3-äth 5-cyklohexan



gehalten (Markownikow), was der Bestätigung bedarf. Es sie bei 168,5 bis 170° und zeigt das spez. Gew. $D_0^{20} = 0{,}7929$.

Feuchte Chlorierung liefert, außer Polysubstitutionsprodukten, z Monochloride, $C_{10}H_{19}Cl$, welche bei 213 bis 216° bzw. 216 bis 2 sieden. Die spezifischen Gewichte betragen bei ersterem $D_0^0 = 0{,}9$ und $D_0^{20} = 0{,}9464$, bei letzterem $D_0^0 = 0{,}9637$. Aus den hö chlorierten Produkten ließ sich ein Dichlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, darstell welches bei 164 bis 167° unter 60 mm Druck siedet, spez. Ge $D_0^0 = 1{,}1022$; $D_0^{20} = 1{,}0865$. Durch Einwirkung von Chinolin gi letzteres in einen den Terpenen isomeren Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_1$ über, welcher bei 173 bis 177° siedet und sich an der Luft oxydiert.

Das bei 213 bis 215° siedende Monochlorid liefert, mit Natrium acetat und Eisessig bei 250° behandelt oder mit Chinolin gekocht, zw Dekanaphtylene, $C_{10}H_{18}$, welche bei 167,5 bis 169 und 169 bis 171 sieden. Nebenbei wird nach ersterem Verfahren der fruchtartig riechende Essigsäureester des entsprechenden Alkohols vo Siedep. 236 bis 239° gebildet. Bei der Hydrolyse geht es in ein Dekanaphtenalkohol, $C_{10}H_{19}.OH$, über, eine bei −18° noch nic erstarrende Flüssigkeit, welche bei 223,5 bis 225,5° siedet und d spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}9064$ und $D_0^{20} = 0{,}8932$ besitzt. Er ist sekundä und läßt sich dementsprechend zu einem Keton oxydieren.

Verdünnte Salpetersäure (Dichte 1,075) wirkt bei 125° auf d β-Dekanaphten ein, unter Bildung zweier Nitrodekanaphten

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 385 (1893); 30, 586 (1898); Che Centralbl. 1893, II, 857; 1899, I, 176.

ein tertiäres und ein sekundäres, welche sich mit Zinn
in je zwei Amine, $C_{10}H_{19}.NH_2$ und zwei Ketone,
randeln. Ferner gehen die Amine mit salpetriger Säure
chenden Naphtenole, $C_{10}H_{19}.OH$, über. Diese Ver-
itzen folgende physikalische Konstanten:

	Siedepunkt	Druck mm	D_0^0	D_0^{20}
naphten	146—148°	(40)	0,9977	0,9831
ronaphten . . .	148—150	(40)	0,9931	0,9778
. . . . .	199—201	754	0,8675	0,85305
in	202—204	754	0,8683	0,8550
. Nitronaphten) .	200—210	gewöhnl.	—	—
. Nitronaphten) .	200—215	„	—	—
tenol	167,5—171	„	0,8316	—
phtenol	204—206	„	—	—

höheren Naphtenen haben Markownikow und Oglobin[1])
rt:

	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht
en, $C_{11}H_{22}$	179—181°	(0°) 0,8119
en, $C_{12}H_{24}$	196,9—197°	(14°) 0,8055
phten, $C_{14}H_{28}$	240—241°	(0°) 0,8390
phten, $C_{15}H_{30}$	246—248°	(20°) 0,8294

2. Nitroderivate.

n unter den Naphtenen genannten Nitroverbindungen
aus der Cyklohexanreihe bekannt.

klohexan, $C_6H_{11}.NO_2$, wird durch Einwirkung von
trierter Salpetersäure (D 1,515) auf Cyklohexan, besser
en auf 50° erhalten. Zu seiner Darstellung eignet sich
stündiges Erhitzen des Kohlenwasserstoffs mit verdünnter
(D 1,075) unter Druck auf 115 bis 120°. Es ist eine
206° (Druck 768 mm) oder 109° (Druck 40 mm) siedende,
sigkeit vom spez. Gew. 1,0759 (0°) bzw. 1,0605 bei 20°
ow[2]).

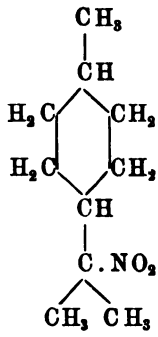
-1-nitro-1-cyklohexan, $CH_3.C_6H_{10}.NO_2$, durch
s Methylcyklohexans erhalten, ist eine wie Terpentin

---

russ. phys.-chem. Ges. 15, 335 (1883); Ber. d. deutsch. chem.
1883). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 302, 15 (1898).

riechende Flüssigkeit, welche in der Kälte zu einer glasigen Mas starrt. Siedep. 109 bis 110° bei 40 mm Druck; $D_0^0 = 1,$ $D_0^{20} = 1,025$ (Markownikow und Tscherdynzew[1]).

Menthan wird von verdünnter Salpetersäure (D 1,075) sow geschlossenen, wie auch in offenen Gefäßen leicht nitriert. Es ent zwei Nitromenthane[2]), $C_{10}H_{19}.NO_2$, ein tertiäres und ein sekun das tertiäre auch hier in überwiegender Menge (71 Proz.). Es siedet bei 135 bis 136°, besitzt das spez. Gew. $D_0^{22} = 0,9871$ u die Konstitution:



3. Aminoderivate.

a) Monamine.

Aminocyklohexan, $C_6H_{11}.NH_2$, entsteht durch Reduktio Cyklohexanonoxims (v. Baeyer[3]) oder der entsprechenden Nitrov dung mit Zinkstaub (Markownikow[4]). Es ist eine nach Amm riechende, an der Luft wegen Kohlensäureanziehung rauchen Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, die bei 133 bis 134° siedet: Gew. 0,8648 bei 20°. Es löst sich nur wenig in Wasser. Den Körper erhielten Sabatier und Senderens[5]), neben Dicyklohex und Cyklohexylanilin (siehe unten), durch Leiten von Wasserstо Anilindämpfen über auf 170° erhitzten Nickelschwamm.

Das Hydrochlorid, $C_6H_{13}N.HCl$, kristallisiert aus der zentrierten wässerigen Lösung in langen Nadeln, aus der alkohol fällt Äther perlmutterglänzende mikroskopische Nadeln vom Sch 206 bis 208,5°. Das Chloroplatinat, $(C_6H_{13}N)_2H_2PtCl_6$, Wasser leicht löslich und kristallisiert aus heißem Wasser in o gelben Blättern. Das Chloroaurat, $C_6H_{13}N.HAuCl_4$, ist in W

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 302 (1900); Chem. Centralbl. II, 630. — [2]) Konowalow, Chem. Centralbl. **1900**, I, 975; Jour phys.-chem. Ges. **31**, 1027 (1899); **36**, 237 (1904); Chem. Centralbl. 1 1516. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **278**, 103 (1894). — [4]) Ibid. 3 (1898); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1225 (1897). — [5]) Compt. **138**, 457 (1904).

ol und Äther leicht löslich. Man erhält es aus Wasser in gelben hen, die nach vorherigem Sintern bei 190 bis 191° schmelzen.

Das Nitrat, $C_6H_{13}N.HNO_3$, bildet aus heißem Wasser Nadeln, ulfat, $(C_6H_{13}N)_2H_2SO_4$, dünne Blättchen.

Die Acetylverbindung, $C_6H_{11}.NH.CO.CH_3$, kristallisiert erdünntem Alkohol in seideglänzenden Nadeln.

Die Benzoylverbindung, $C_6H_{11}.NH.CO.C_6H_5$, vermittelst ylchlorid und Natronlauge dargestellt, bildet farblose, in Wasser liche Nadeln vom Schmelzp. 147°.

Der Phenylharnstoff, $C_6H_{11}.NH.CO.C_6H_5$, schmilzt bei 180°, Phenylthioharnstoff, $C_6H_{11}.NH.CS.C_6H_5$, bei 147 bis 148°.

Durch Leiten der Dämpfe von Mono- und Dialkylanilinen mit Wasserüber erhitzten Nickelschwamm bei 160 bis 180° haben Sabatier Senderens[1]) folgende sekundäre und tertiäre Derivate des Aminohexans dargestellt:

	Siedepunkt (korr.) Grad	D_0^0
lohexylmethylamin, $C_6H_{11}.NH.CH_3$.	gegen 145	—
lohexyldimethylamin, $C_6H_{11}.N(CH_3)_2$	165	0,876
lohexyläthylamin, $C_6H_{11}.NH.C_2H_5$.	164	0,868
lohexyldiäthylamin, $C_6H_{11}.N(C_2H_5)_2$.	193	0,872

Dieselben Forscher erhielten, wie oben erwähnt, bei der analogen andlung von Anilin sowie Diphenylamin[2]), außer dem normalen dukt, $C_6H_{11}.NH_2$, folgende zwei Basen:

Dicyklohexylamin, $C_6H_{11}.NH.C_6H_{11}$, ist eine Flüssigkeit von as betäubendem Geruch, die bei niedrigerer Temperatur zu prismahen Kristallen erstarrt, gegen 20° schmilzt und ein festes Carbonat let. Der Siedepunkt liegt unter 30 mm Druck bei 145°, bei gewöhnem Druck siedet der Körper bei 250° unter geringer Zersetzung in sserstoff und

Cyklohexylanilin, $C_6H_{11}.NH.C_6H_5$, ein bei 171° (Druck mm) siedendes Öl vom spez. Gew. $D_0^0 = 1{,}016$ und schwachem ruch, welches beim Abkühlen erstarrt und kein festes Carbonat bildet. ne sauren Lösungen geben mit Chromsäure, Salpetersäure und Jodre charakteristische Färbungen.

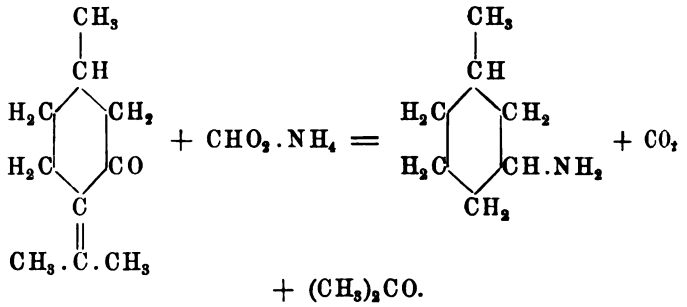
Theoretisch interessant ist die beim Sieden der obigen Basen unter wöhnlichem Luftdruck unter Wasserabspaltung erfolgende Dehydrieng, welche ihrer Bildung aus Diphenylamin und Wasserstoff entcht; parallel mit der Anhäufung von Wasserstoff nehmen dabei die sischen Eigenschaften zu:

[1]) Compt. rend. 138, 1257 (1904). — [2]) Ibid. 138, 457 (1904).

Dicyklohexylamin		Cyklohexylanilin		Diphenylamin
	$-6H$		$-6H$	
$C_6H_{11}.NH.C_6H_{11}$	$\rightleftarrows$	$C_6H_{11}.NH.C_6H_5$	$\rightleftarrows$	$C_6H_5.NH.C_6H_5$
	$+6H$		$+6H$	
bläut Lackmus; bildet beständige Salze		bläut Lackmus; bildet beständige Salze		bläut nicht Lackmus; bildet unbeständige Salze.

Methyl-1-amino-1-cyklohexan, $CH_3.C_6H_{10}.NH_2$, aus der Nitroverbindung durch Reduktion erhalten, siedet bei 141° und raucht nicht an der Luft. Das **Hydrochlorid**, $C_7H_{15}N.HCl$, schmilzt bei 256 bis 257° und bildet ein in ziegelroten Oktaëdern kristallisierendes Chloroplatinat (**Markownikow und Tscherdyntzew**[1]).

Methyl-1-amino-3-cyklohexan, $CH_3.C_6H_{10}.NH_2$, entsteht aus Pulegon beim Erhitzen mit Ammoniumformiat, wobei die Isopropenylgruppe als Aceton abgespalten wird:



$$+ (CH_3)_2CO.$$

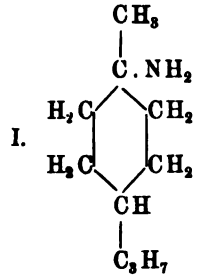
Dementsprechend wird es auch aus dem Oxim des Methyl-1-cyklohexanons, welches bei der hydrolytischen Spaltung des Pulegons neben Aceton entsteht, durch Reduktion erhalten. Der Siedepunkt liegt bei 151°; das **Hydrochlorid**, $C_7H_{15}N.HCl$, schmilzt bei 174 bis 176°, der **Harnstoff** bei 178° (**Wallach**[2]). Auch aus m-Toluidin nach der Nickelmethode[3]) ist die Base erhalten worden.

Mit den oben genannten Basen isomer ist das **Aminomethylcyklohexan**, $C_6H_{11}.CH_2.NH_2$, welches durch Reduktion des Nitrils der Cyklohexancarbonsäure entsteht (**Demjanow**[4]). Es ist eine sirupöse Flüssigkeit, welche bei 163° (Druck 740 mm) siedet und das spez. Gew. $D_0^{20} = 0{,}8738$, $D_0^0 = 0{,}8896$ zeigt. Es zieht aus der Luft Kohlensäure an unter Bildung eines Carbonats. Die Verwandlung der Base in Cycloheptanol (Suberylalkohol) wurde schon S. 240 erwähnt.

Aus Menthan oder Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexan leiten sich folgende vier Monoaminoderivate, $C_{10}H_{19}.NH_2$, ab (vgl. über eine fünfte isomere Base S. 617):

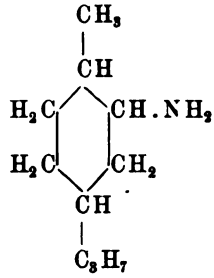
[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 302 (1900). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **272**, 122 (1892); **289**, 340 (1896). — [3]) **Sabatier** und **Senderens**, Compt. rend. **138**, 1257 (1904). — [4]) Chem. Centralbl. 1906 I, 1214.

Tertiäres Carvomenthylamin



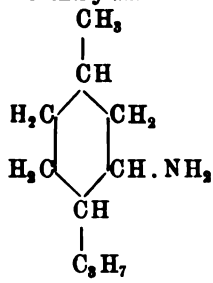
I.

Carvomenthylamin



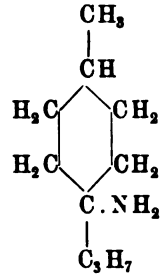
II.

Menthylamin



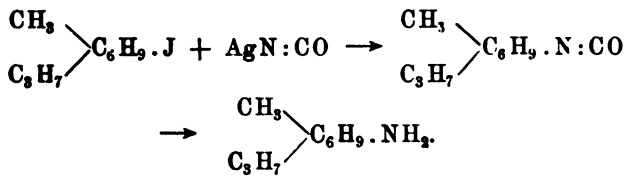
III.

Tertiäres Menthylamin



IV.

Tertiäres Carvomenthylamin oder Amino-1-menthan (Formel I.) erhielt v. Baeyer[1]) durch Einwirkung von Silbercyanat auf Brom-1- bzw. Jod-1-menthan und Verseifen des gebildeten Isocyanats:



Das in Äther lösliche Hydrochlorid der Base, $C_{10}H_{21}N.HCl$, gibt mit Goldchlorid eine ölige Fällung, welche bald in großen schimmernden Blättchen kristallisiert.

Die Benzoylverbindung, $C_{10}H_{19}.NH.COC_6H_5$, schmilzt bei 110°, der Phenylthioharnstoff, $C_{10}H_{19}.NH.CS.C_6H_5$, bei 128°.

Carvomenthylamin oder Amino-2-menthan (Formel II.) wird auch als Tetrahydrocarvylamin bezeichnet. Es kommt in einer inaktiven und zwei aktiven Formen vor.

i-Carvomenthylamin entsteht durch Reduktion von Carvomenthonoxim mit Natrium und Alkohol als eine bei 211 bis 212° siedende Flüssigkeit, welche durch Anziehung von Kohlensäure der Luft zu einer festen Masse erstarrt. Das Hydrochlorid, $C_{10}H_{21}N.HCl$,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2271, 2562 (1893).

schmilzt bei 221 bis 222° und destilliert bei höherer Temp ohne wesentliche Zersetzung. Die Acetylverbindung, $C_{10}H_{1}$ $.CO.CH_3$, zeigt den Schmelzp. 124 bis 125°. Der für die charakteristische Harnstoff, $C_{10}H_{19}.NH.CO.NH_2$, aus dem sauren Salz mittels Kaliumcyanat bereitet, schmilzt, aus Methylal kristallisiert, bei 193 bis 194° (Wallach[1]).

d- und l-Carvomenthylamin erhielten Wallach und Her durch Reduktion von d- bzw. l-Phellandrennitrit mit Natrium Alkohol. Sie sieden bei 210 bis 212° und liefern Salze und Der deren physikalische Eigenschaften von denen der inaktiven Base weichen. Sie liefern Carvomenthole bzw. Carvomenthone usw., v zu gleichen Teilen vereinigt in racemische Verbindungen übergehe mit den entsprechenden inaktiven, aus Carvenon erhaltenen hydr Körpern identisch sind.

Die aktiven Carvomenthylaminhydrochloride schmelze 199 bis 204°, die Acetylverbindungen bei 158 und 159°, die H stoffe, $C_{10}H_{19}.NH.CO.NH_2$, bei 201 bis 203°.

Auch das Menthylamin (Formel III.) kommt in aktiven fikationen vor. Theoretisch lassen sich acht optische Isomere vo sehen (CH_3 = X; C_3H_7 = Y; NH_2 = Z), die paarweise racemisi sind:

$$1.\ \frac{XZY}{\quad};\quad 2.\ \frac{YZX}{\quad};\quad 3.\ \frac{ZY}{X};\quad 4.\ \frac{YZ}{X};$$

$$5.\ \frac{X\ \ Y}{Z};\quad 6.\ \frac{Y\ \ X}{Z};\quad 7.\ \frac{XZ}{Y};\quad 8.\ \frac{ZX}{Y}.$$

Das gleiche Schema kann übrigens auch für Carvomenthylamin, für die den letzteren und die dem Menthylamin entsprechenden Alk und andere 2- und 3- Monosubstitutionsprodukte des Menthan gewendet werden.

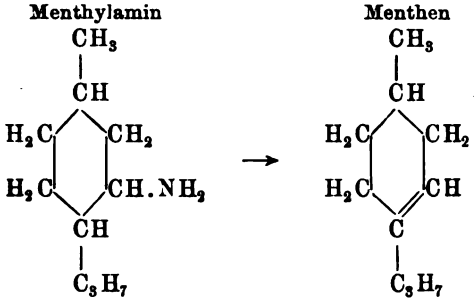
Von Menthylamin wurden zunächst seitens Wallachs und Kut nur zwei aktive Modifikationen erhalten, welche durch Erhitzen gewöhnlichem l-Menthon mit Ammoniumformiat in Form ihrer Fo derivate entstehen:

$$\begin{matrix}CH_3\\ \\ C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!C_6H_9O + CHO_2.NH_4 = \begin{matrix}CH_3\\ \\ C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!C_6H_9.NH.CHO + H$$

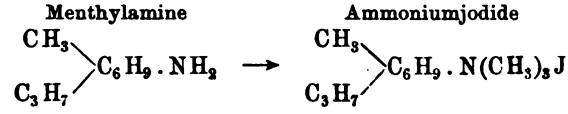
Die weiterhin durch Abspaltung der Formylgruppe erhal Menthylamine, welche L-Menthylamin und D-Menthyla genannt worden sind, stellen optische Antipoden nicht dar, da si verschiedenes Drehungsvermögen aufweisen. Außerdem verhalte

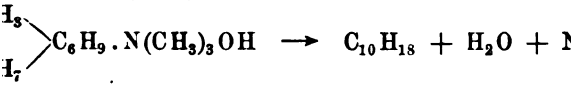
[1]) Ann. Chem. Pharm. **277**, 137 (1893). — [2]) Ibid. **287**, 378 (189 [3]) Ibid. **276**, 296. 324 (1893); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3992 (1 **25**, 3313 (1892).

Wallach und D. F. Werner [1]) gezeigt haben, gegen salpetrige schieden. Aus L-Menthylamin entsteht nämlich gewöhnliches , während aus dem D-Menthylamin die Aminogruppe mit dem ten tertiär gebundenen Wasserstoffatom als Ammoniak heraus- r Bildung von Menthen:



die Konfiguration der beiden Menthylamine wichtige Beob- st die folgende. Wallach und Werner zeigten, daß die aus n durch Einwirkung von Methyljodid entstehenden Methyl- njodide durch Silberhydroxyd in Ammoniumbasen übergehen, im Erhitzen in Trimethylamin, Wasser und Menthene zerlegt





en Menthenen ist das aus D-Menthylammoniumhydroxyd er- it dem oben genannten aus d-Menthylamin vermittelst salpetriger tstehenden identisch, das aus L-Menthylammoniumhydroxyd cht identisch. Da die Entstehung der doppelten Bindung ben, wie aus der obigen Konstitutionsformel hervorgeht, die rie an den daran beteiligten Kohlenstoffatomen zerstört, so laraus hervorzugehen, daß die Isomerie der beiden Menthyl- if einer verschiedenen Lage der Methylgruppe in bezug auf ebene des Cyklohexankernes beruht. Daher käme dem einen min z. B. die oben angegebene Konfiguration 5., dem anderen iguration 8. zu.

Menthylamin, $C_{10}H_{19}.NH_2$, entsteht, außer nach der oben nen Methode, durch Reduktion von l-Menthonoxim mit Natrium ohol (Andres und Andrejew [2]). Es ist ein unangenehm

[1]) Ann. Chem. Pharm. 300, 278 (1898). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. 618 (1892).

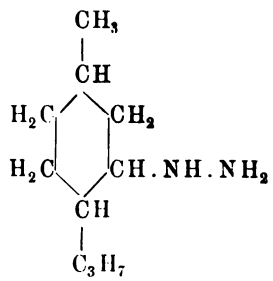
riechendes, bei 209 bis 210° siedendes Öl, welches schnell Kohl aus der Luft anzieht; $[\alpha]_D = -38{,}07°$; $D = 0{,}860$. Die Fo verbindung, $C_{10}H_{19}.NH.CHO$, schmilzt bei 102 bis 10 Acetylverbindung, $C_{10}H_{19}.NH.C_2H_3O$, bei 145°. Das L thylcarbamid, $C_{10}H_{19}.NH.CO.NH_2$, wird in Kristallen e welche bei 134 bis 136° schmelzen.

D-Menthylamin, $C_{10}H_{19}.NH_2$, siedet bei 207 bis 208° u das spez. Gew. 0,857. Die Formylverbindung kristallisiert be schön und zeigt den Schmelzp. 117,5°, die Acetylverbin schmilzt bei 168 bis 169°, das Carbamid, $C_{10}H_{19}.NH.CO.N$ 155 bis 156°.

Wie indes Tutin und Kipping[1]) später gezeigt haben, l-Menthylamin, welches durch Reduktion von l-Menthonoxim od Erhitzen von l-Menthon mit Ammoniumformiat entsteht, ein G von vier der zu erwartenden Stereomeren (siehe oben), welche l-Me amin, neo-l-Menthylamin, Iso-l-menthylamin und neo-menthylamin genannt wurden. Durch Kristallisation der chloride oder d-Bromcamphersulfonate wurde das l-Menthylamin rein gewonnen. Das hinterbleibende Basengemisch wurde ferne die Benzoylderivate verwandelt, die durch fraktionierte Kristall aus verdünntem Alkohol getrennt wurden. Folgende Tabelle ze Schmelzpunkte und das Drehungsvermögen einiger Derivate der

	d-Brom-camphersulfonat		d-Campher-sulfonat		Benzoyld
	Schmelz-punkt	$[\alpha]_D$	Schmelz-punkt	$[\alpha]_D$	Schmelz-punkt
l-Menthylamin . .	226°	+ 43,2	158°	— 5,3	156°
neo-l-Menthylamin	70—75°	—	188	+ 11,8	128
Iso-l-menthylamin	166°	+ 65	177	+ 21,7	121
neo-Iso-l-menthyl-amin	—	—	—	—	104

Mit Menthylamin verwandt ist das Menthylhydrazin. $.NH.NH_2$, von der Konstitution:



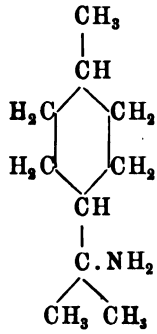
[1]) Journ. Chem. Soc. 85, 65 (1904).

iesen Körper stellte Kishner[1]) aus Menthylamin in der Weise aß er die beiden Aminowasserstoffatome mit Brom substituierte s Produkt (I.) mit Silberoxyd unter Verkettung zweier Moleküle mamins in Menthonmenthylhydrazin (II.) überführte, welches bis 93° schmilzt. Beim Kochen desselben mit verdünnter Salz- ntsteht dann, neben Menthan (vgl. S. 392), Menthon (III.) und lhydrazin (IV.):

$$\underset{\text{I.}}{2\,C_{10}H_{19}.NBr_2} \xrightarrow{Ag_2O} \underset{\text{II.}}{C_{10}H_{18}:N.NH.C_{10}H_{19}} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{III.}}{C_{10}H_{18}O} + \underset{\text{IV.}}{H_2N.NH.C_{10}H_{19}}.$$

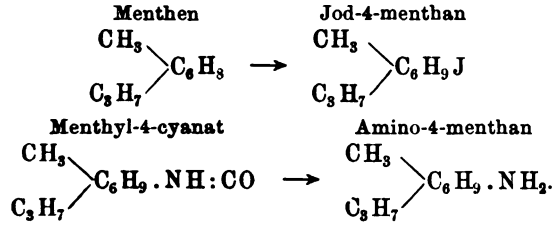
lhydrazin ist ein Öl, welches bei 240 bis 242° siedet und das he Verhalten aliphatischer Hydrazine zeigt.

n weiteres tertiäres Amin, das Amino-8-menthan, von der :



M. Konowalow[2]) durch Reduktion des S. 610 erwähnten n Nitromenthans mit Zinn und Salzsäure. Es siedet unter i Druck bei 199 bis 200°; $D_0^{20} = 0{,}8451$.

rtiäres Menthylamin (Formel IV, S. 613), das vierte Isomere, Amino-4-menthan darstellt, entsteht durch Einwirkung von anat auf die tertiären Halogenverbindungen des Menthans, die nlagerung von Brom- und Jodwasserstoff an Menthen erhalten und Verseifen des Cyanats (v. Baeyer[3]):

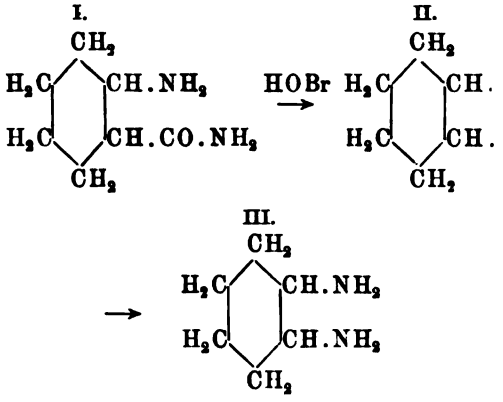


Journ. prakt. Chem. [2] **52**, 424 (1895); **64**, 113 (1901). — [2]) Journ. ys.-chem. Ges. **36**, 237 (1904); Chem. Centralbl. **1904**, I, 1517. — d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2270, 2562 (1893).

Das Hydrochlorid, $C_{10}H_{21}N.HCl$, ist in Äther lös bei etwa 205°; die Benzoylverbindung, $C_{10}H_{19}.NH$ Nadeln vom Schmelzp. 154,5°.

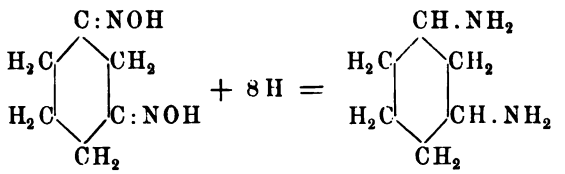
b) Diamine.

Diamino-1,2-cyklohexan, $C_6H_{10}(NH_2)_2$, wir und Bull[1]) durch Einwirkung von unterbromigsaur Amid der Hexahydroanthranilsäure (I.) erhalten. Zwischenprodukt entstehende Verbindung $C_7H_{12}N_2O$ Erwärmen mit Säuren unter Abspaltung von Kohle Diamin (III.) über:



Die Base siedet bei 183 bis 185° (Druck 720 mm) einer Kältemischung. Das Dihydrochlorid, $C_6H_{14}N_2.$ über 280°, die Diacetylverbindung, $C_6H_{10}(NH.C_2H$ bis 261°. Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Lösung der Base entsteht das Carbamat, $C_6H_{10}\begin{matrix}NH_3\\NH\end{matrix}$.

Diamino-1,3-cyklohexan, $C_6H_{10}(NH_2)_2$, ist v durch Reduktion von Dihydroresorcindioxim gewonnen:

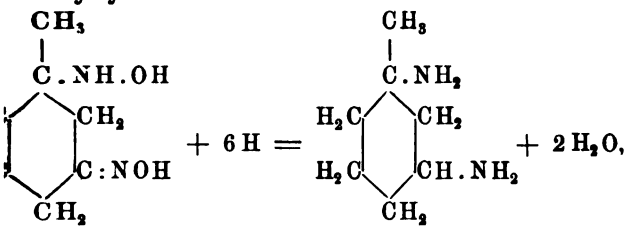


Es siedet unter 752 mm Druck bei 193° und ist ein dic Äthylendiamin riechendes Öl, welches Kohlendioxyd beg

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 964 (1896); Ann. Chem 209 (1897). — [2]) Ibid. 278, 36 (1894).

dritte isomere, Diamino-1,4-cyklohexan, $C_6H_{10}(NH_2)_2$, v. Baeyer und Noyes[1]) durch Reduktion von Cyklo-on-1,4-dioxim mit Alkohol und Natrium. Es ist ein Öl miakalischem Geruch.

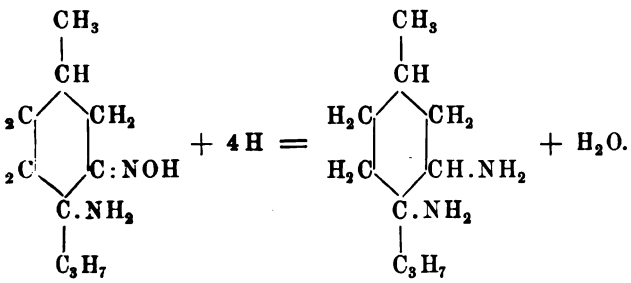
yl-1-diamino-1,3-cyklohexan, $CH_3.C_6H_9(NH_2)_2$, ent-ch Einwirkung von Natrium und Alkohol auf das Oxamino-Methylcyklohexenons:



se, bei 85 bis 89° unter 17 mm Druck siedende Flüssigkeit, s der Luft Kohlensäure absorbiert (Harries[2]).

leicher Weise entstehen aus dem Oxaminooxim des Dimethyl-hexenons-3 und des Methyl-1-isopropyl-5-cyklohexenons-3 das l-1,5-diamino-1,3-cyklohexan, $(CH_3)_2C_6H_8(NH_2)_2$, ein bis 105° unter 27 mm Druck siedendes Öl[2]), sowie das Methyl-opyl-5-diamino-1,3-cyklohexan oder Diamino-enthan, $\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!>\!C_6H_8(NH_2)_2$, als farblose, schwach basisch Flüssigkeit, welche unter einem Druck von 13 mm bei 115 siedet. Das aus dem Dioxim des 1,1-Dimethyldihydroresorcins de Dimethyl-1-1-diamino-3,5-cyklohexan ist ein bei 103 (Druck 9 bis 10 mm) siedendes, schwerflüssiges Öl (Harries oni[3]).

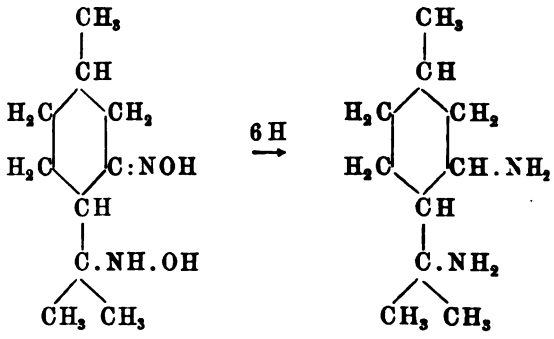
Amino-4-menthonoxim erhielten ferner Konowalow und sky[4]) ein Diamino-3,4-menthan, $\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!>\!C_6H_8(NH_2)_2$, als liche, bei 240 bis 243° siedende Flüssigkeit:



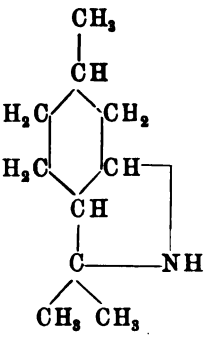
ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2171 (1889). — [2]) Ibid. **34**, 302 **35**, 1172 (1902). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **328**, 88 (1903). — [4]) Ber. h. chem. Ges. **31**, 1480 (1898).

Diamino-3, 8-menthan, $C_{10}H_{18}(NH_2)_2$, entsteht durch tion von Pulegondioxim mit Natrium und Alkohol, als bei 118 unter 10 mm Druck siedendes Öl, welches das spez. Gew. 0,956 besitzt. Die Base gibt einen Thioharnstoff vom Schmelz Wird ihr salzsaures Salz destilliert, so wird unter Ammoniakab eine neue Base, $C_{10}H_{19}N$, erhalten, welche bei 65° (Druck 15 mm und ein bei 130° schmelzendes Pikrat gibt. Die Bildung des D menthans, sowie des letzteren Körpers wurde von Semmler[1]) in der Weise erläutert:

Pulegondioxim → (6 H) → Diamino-3, 8-menthan



Base $C_{10}H_{19}N$ → (−NH_3) →



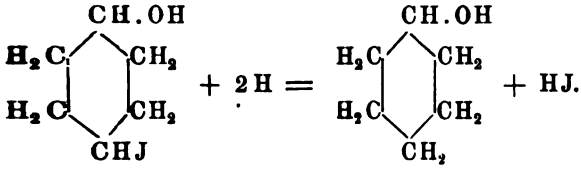
4. Alkohole der Cyklohexanreihe.

a) Einwertige Alkohole.

Cyklohexanol, $C_6H_{11}.OH$, wurde von v. Baeyer[2]) 189 Reduktion des Jodhydrins des Chinits mit Zinkstaub und Eisess gestellt:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 148 (1905). — [2]) Ibid. **26**, 229 Ann. Chem. Pharm. **278**, 88 (1894).



ıter erhielt es Markownikow[1]) bei der Reduktion der äther-schen Lösung des Cyklohexanons mit Natrium[2]), sowie aus dem klohexan durch Einwirkung von Natriumnitrit auf dessen lorid. Die Bildung des Alkohols durch katalytische Hydrierung nol mittels molekularen Wasserstoff in Gegenwart von Nickel rüher S. 81 erwähnt[3]).

r Alkohol hat fuseligen Geruch, siedet bei 160,9° und zeigt 0,9471. Er erstarrt zu bei 25° schmelzenden nadelförmigen en, die in Wasser löslich sind und durch Kaliumcarbonat aus serigen Lösung ausgesalzt werden. Salpetersäure oxydiert ihn insäure, Chromsäure zu Cyklohexanon.

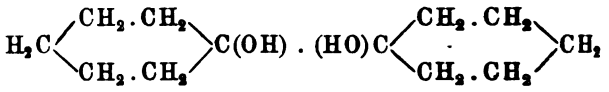
r Essigester, $C_6H_{11}.O.CO.CH_3$, ist ein bei 175 bis 177° es. farbloses Öl. Mit Phenylcyanat entsteht aus dem Alkohol ethan, $C_6H_{11}.O.CO.NH_2$, welches in bei 80 bis 81° schmelzen-deln kristallisiert.

ßerdem hat Brunel[4]) folgende Derivate des Cyklohexanols ellt:

	Siedepunkt Grad	Spez. Gew. bei 0 Grad	Schmelzpunkt Grad
ther, $C_6H_{11}.O.CH_3$	135,5	0,902	—
ther, $C_6H_{11}.O.C_2H_5$	149,5	0,891	—
t, $C_6H_{11}.O.CHO$	162,5	1,010	—
t, $C_6H_{11}.O.C_7H_5O$	192—193	1,068	—
at, saures, $C_6H_{11}O.CO.C_6H_4$ CO_2H	—	—	44
at, neutrales, $C_6H_4O_4(C_6H_{11})_2$.	—	—	Sirup
t, saures, $C_6H_{11}.O.CO.C_6H_4$ CO_2H	—	—	99
t, neutrales, $C_6H_4O_4(C_6H_{11})_2$.	—	—	66

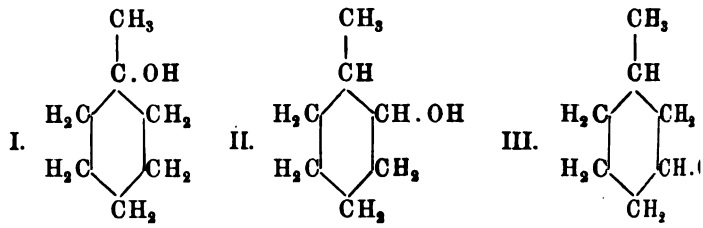
Als Nebenprodukt bei der Reduktion des Cyklohexanons tritt das on Bis-cyklohexyldiol-1,1′, von der Konstitution

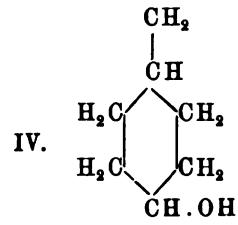
[1]) Ann. Chem. Pharm. **302**, 20 (1898). — [2]) Vgl. auch Zelinsky, l. deutsch. chem. Ges. **34**, 2800 (1901). — [3]) Vgl. auch Hollemann, ler Laan und Slijper, Chem. Centralbl. 1905, I, 1243. — [4]) Bull. him. [3] **33**, 271 (1905).



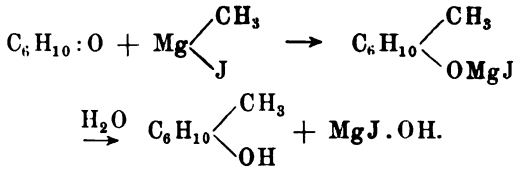
auf, welches aus heißem Petroläther in dünnen, weichen Nadel Schmelzp. 129 bis 130° erhalten wird (Zelinsky).

Von den Methylcyklohexanolen, $CH_3.C_6H_{10}.OH$ sämtliche vier bekannt:





Methyl-1-cyklohexanol-1 (Formel I.) wird aus dem C hexanon nach der Grignardschen Reaktion gebildet (Zelinsky[1]



Es siedet bei 156 bis 158°, schmilzt bei 12° und zeigt das spez. $D_4^{26} = 0{,}9194$.

Ähnlich entstehen aus Methyl-1-cyklohexanon-3 mit Methyl Äthyljodid Homologe des Methylcyklohexanols[2]).

Methyl-1-cyklohexanol-2 (Formel II.), aus dem entspre den Keton mit Natrium (S. 408) dargestellt[3]), besitzt den Siede bis 169° und das spez. Gew. $D_4^{17} = 0{,}9225$. Außerdem wurd Alkohol, wie auch die beiden folgenden Methylcyklohexanole, Sabatier und Mailhe[4]) nach der Nickelmethode aus den entspre

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2880 (1901); vgl. Markown und Tscherdynzew, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 302 (1900); Centralbl. 1900, II, 630. — [2]) Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. Ge 2877 (1901); **35**, 2677 (1902). — [3]) Zelinsky und Generosow, ibid. (1896). — [4]) Compt. rend. **140**, 350 (1905).

len erhalten. Für das Methyl-1-cyklohexanol-2 wurde der 5° (Druck 745 mm) und das Volumgewicht D_0^0 0,9452 gefunden. ıylurethan schmilzt bei 105°.

hyl-1-cyklohexanol-3 (Formel III.), wird ebenfalls aus rechenden Keton erhalten[1]). Da letzteres aus dem Pulegon t wird (S. 751) und optisch aktiv ist, dreht auch der Alkohol ısierte Licht, und zwar im 1 dcm-Rohr — 3° 40′. Der t liegt bei 175 bis 176°; das spez. Gew. beträgt D_4^{21}

Körper entsteht auch durch gleichzeitige Reduktion und g des Methyl-1-cyklohexen-1-ons-3 (Knövenagel[2]), und zwei racemische Formen, welche der folgenden Konfiguration n (X = CH_3; Y = OH), zu erwarten:

$$\underbrace{1.\ \frac{X}{Y};\quad \frac{X}{Y}.}_{\text{trans-Form}} \qquad \underbrace{2.\ \frac{XY}{};\quad \frac{YX}{}.}_{\text{cis-Form}}$$

ndelt man das genannte Keton mit Natrium und Alkohol, so ie trans-Form. Wird diese mit Jodwasserstoff behandelt, ie zum großen Teil in die cis-Form über. Beide sieden bei 75°. Aus m-Kresol erhielten Sabatier und Mailhe das -cyklohexanol-3 als bei 172,5° siedende Flüssigkeit (Druck vom spez. Gew. D_0^0 = 0,9336; das Phenylurethan schmilzt

hnlicher Weise hat Knövenagel Stereoisomerie auch bei ıderen Homologen des Cyklohexanols nachgewiesen.

hyl-1-cyklohexanol-4 (Formel IV.), aus p-Kresol, ist eine kliche, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 172,5 bis uck 745 mm) und spez. Gew. D_0^0 = 0,9328. Das Phenyl- schmilzt bei 125° (Sabatier und Mailhe).

ıstehend werden die physikalischen Konstanten einiger höher n Cyklohexanole aufgezählt:

ıethyl-1,3-cyklohexanol-2, $(CH_3)_2C_6H_9.OH$; Siedep. ruck 755 mm).

ıethyl-1,3-cyklohexanol-3[3]), $(CH_3)_2C_6H_9.OH$; Siedep. 8° (Druck 16 mm); spez. Gew. 0,8983 (23°); Schmelzp. der erbindung 71 bis 72°.

---

linsky, ibid. 30, 1532 (1897); 35, 2488 (1902); Wallach, ı. Pharm. 289, 342 (1896); Kondakow und Schindelmeiser, kt. Chem. [2] 61, 477 (1900); Markownikow, Journ. russ. phys.- 32, 303 (1900). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 289, 141 (1896); 297, . — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2880 (1901); 35, 2680

Dimethyl-1,3-cyklohexanol-5: trans-Verbindung; Sie 187 bis 187,5°; spez. Gew. 0,9019 (16,5°). **cis-Verbindung**: Sie 187 bis 187,5°; spez. Gew. 0,9109 (21°)[1]).

Trimethyl-1,1,3-cyklohexanol-5 oder Dihydroisophor $(CH_3)_3C_6H_8.OH$. **trans-Verbindung**: Siedep. 196°; Schmelzp. 3 spez. Gew. 0,8778 (40°). **cis-Verbindung**: 202 bis 204°; spez. G 0.8906 (40°)[1]).

Trimethyl-1,1,3-cyklohexanol-4, Dihydropulegei Siedep. 77 bis 78° (Druck 15 mm)[2]).

Trimethyl-1,2,4-cyklohexanol-3; Siedep. 193 bis 1 (Druck 747 mm); spez. Gew. 0,9119 (17°)[3]).

Methyl-1-äthyl-3-cyklohexanol-3, $CH_3.C_6H_9(OH).C_2$ Siedep. 80 bis 81° (Druck 16 mm); spez. Gew. $D_4^{26} = 0{,}8995$[4]).

Methyl-1-ätholyl-2'-cyklohexan, $CH_3.C_6H_{10}.CH(OH).C$ Siedep. 195 bis 200°[5]).

Diäthyl-1,3-cyklohexanol-2, $(C_2H_5)_2.C_6H_9.OH$. **α-V bindung**, Siedep. 209 bis 211°. **β-Verbindung**, Schmelp. 77 78°[6]).

Methyl-1-propyl-3-cyklohexanol-3, $CH_3.C_6H_9(OH).C_3$ Siedep. 94 bis 96° (Druck 18 mm); spez. Gew. $D_4^{24} = 0{,}8903$[4]).

Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanol-5, $(CH_3)(C_3$ $.C_6H_9.OH$; **trans-Verbindung**: Siedep. 227 bis 228°; spez. G 0.8989 (22°); **cis-Verbindung**: Siedep. 226 bis 227°; spez. G 0,9020 (21,5°)[1]).

Außerdem haben **Sabatier und Mailhe**[7]) mittels der Grigna schen Reaktion aus Cyklohexanon eine Reihe 1-alkylierter bzw. aryli Cyklohexanole dargestellt, die in der folgenden Tabelle (S. 625) v zeichnet sind. Diese Alkohole spalten sämtlich Wasser leicht ab, u Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, in denen aber die Lage doppelten Bindung nicht festgestellt worden ist. 1,4-Homologen Cyklohexanols wurden ferner von **Haller**[8]) erhalten.

Der unten genannte (s. nebenstehende Tabelle) **Cyklohexylcar** nol, $C_6H_{11}.CH_2.OH$, entsteht auch durch Reduktion von Cyklohe carbonsäureester mit Natrium und Alkohol (**Bouveault und Blan** (vgl. S. 409) und siedet unter 11 mm Druck bei 82°. Sein in wei Nadeln kristallisierendes **Phenylurethan**, $C_6H_{11}.CH_2.O.CO.$ $.C_6H_5$, schmilzt bei 82°.

---

[1]) Knövenagel, Ann. Chem. Pharm. **297**, 113 (1897); **303**, 259 (19 Wallach, ibid. **324**, 112 (1902). — [2]) Ibid. **324**, 97, 112 (1902); Ch Centralbl. **1902**, I, 1295. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2945 (1895) [4]) Ibid. **34**, 2881 (1901). — [5]) Journ. Chem. Soc. **57**, 21 (1890). — [6]) Be deutsch. chem. Ges. **28**, 1342 (1895). — [7]) Compt. rend. **138**, 1321 (19 **139**, 343 (1904). — [8]) Chem. Centralbl. **1905**, I, 872, 1099. — [9]) Co rend. **137**, 60 (1903); Bull. soc. chim. [3] **31**, 748 (1904).

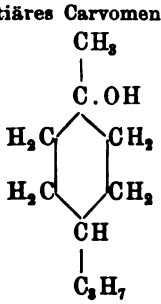
	Siedepunkt bei 20 mm Druck	D_4^0	Schmelzpunkt
klohexanol-1	68° (bei 760 mm 155°)	0,953	12°
lohexanol-1	76° (bei 760 mm 166°)	—	33°
klohexanol-1	85° (bei 760 mm 180°)	0,945	—
yklohexanol-1	102°	—	—
yklohexanol-1	115	0,917	—
klohexanol-	153	—	61°
yklohexanol	151	0,995	etwa 0°
klohexanol-	160	—	33°
-1-cyklohexanol-1	148	—	51°
carbinol, $C_6H_{11}.CH_2.OH$	181° (Druck 755 mm)	0,944	—
methylcarbinol, $H(OH)\,CH_3$	189° (Druck 755 mm)	0,9456	—
isobutylcarbinol, $H(OH)\,CH_2\,CH(CH_3)_2$	123°	0,916	—
dimethylcarbinol, $(OH)(CH_3)_2$	96	0,938	—
phenylcarbinol, $H(OH)\,C_6H_5$	168	—	41°
phenylmethylcarbinol, $(OH)(CH_3)(C_6H_5)$ . . .	168	1,043	—
ylcarbinol, $H(OH).C_6H_{11}$	166	—	63°

p-Menthol und Isomere.

lem an dem Ringkern hydroxylierten p-Menthan oder Methyl-l-4-cyklohexan sind alle vier Isomeren bekannt, nämlich:

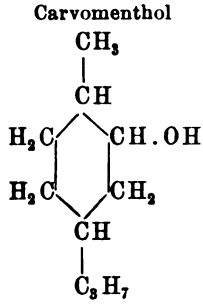
Tertiäres Carvomenthol

I.

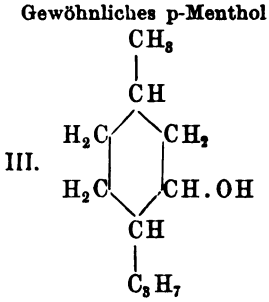


Carvomenthol

II.

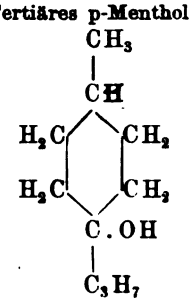


Gewöhnliches p-Menthol



III.

Tertiäres p-Menthol



IV.

Sie entsprechen den vier p-Menthylaminen (S. 613), mit dem genetisch verknüpft sind.

Tertiäres Carvomenthol oder p-Menthanol-1, $C_{10}H_{1}$ wird aus dem von Carvomenthol entstehenden Carvomenthen Addition von Jodwasserstoff erhalten, indem das gebildete Jod-1-me vermittelst Silberacetat zum Teil in das entsprechende Acetat, ($O.C_2H_3O$, übergeht, welches beim Verseifen tertiäres Carvom liefert. Letzteres siedet unter 17 mm Druck bei 96 bis100° und sich gegen Chromsäure wie ein tertiärer Alkohol (v. Baeyer[1]).

Ähnlich entsteht aus dem von gewöhnlichem p-Menthon gebi p-Menthen oder Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexen-3 das ter p-Menthol oder p-Menthanol-4 (Formel IV.), welches auch Erhitzen von Menthen mit Trichloressigsäure und Verseife gewonnenen Esters erhalten wird[2]). Es riecht schwach pfeffermin und siedet bei 20 mm Druck bei 97 bis 101° (v. Baeyer).

Gewöhnliches Menthol oder p-Menthol (Formel III.) ist Menthen, Menthon und Terpenen, der kristallinische Bestandte Pfefferminzöles, welches aus *Mentha piperita* gewonnen wird. Seit des 18. Jahrhunderts wurde die Pflanze im südlichen Englan Gewinnung des in der Medizin und Parfümerie geschätzten ätheı Öles angebaut. Später verbreitete sich die Kultur der Pflanze a anderen Teilen von Europa, sowie in Amerika. Schon 1771 v in dem Öle Kristalle von Menthol beobachtet (Gaubius[3]). reicher an diesem Bestandteil ist das Pfefferminzöl aus China und welches häufig eine von Kohlenwasserstoffen durchtränkte Kristal darstellt. Es stammt jedoch von *Mentha arvensis, var. piperas glabrata*. Die feste Abscheidung wurde für gewöhnlichen Ca gehalten, bis Dumas[4]), Blanchet und Sell[5]) sowie Walter[6]) ih sammensetzung bzw. Dampfdichte bestimmten. Oppenheim kannte 1861 die Alkoholnatur des Menthols.

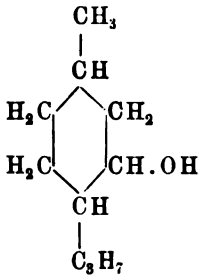
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2270 (1903). — [2]) Reychle Masson, ibid. **29**, 1844 (1896); vgl. Tschugaeff, Chem. Centralbl. I, 1347. — [3]) Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. organ. Chem. **2**, 1194 bis 1889). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **6**, 252 (1833). — [5]) Ibid. **6**, 2 [6]) Ibid. **32**, 288 (1839). — [7]) Ibid. **120**, 350 (1861); **130**, 176 (186

Die Konstitution des Menthols ist mit der des Menthons (S. 657) eng verknüpft, zu welchem es den zugehörigen sekundären Alkohol darstellt; es wird sowohl aus jenem durch Reduktion der wässerig-ätherischen Lösung gewonnen, wodurch die Ausbeute an Menthol aus dem Pfefferminzöl wesentlich erhöht wird, wie auch durch Oxydation vermittelst Chromsäure darin zurückverwandelt (Beckmann[1]). Auch durch die Geschwindigkeit der Esterbildung wird Menthol als sekundärer Alkohol erkannt (Menschutkin[2]).

Diejenigen Umwandlungen des Menthons, welche für seine Konstitutionsbestimmung wichtig sind, werden später S. 661 ausführlich behandelt (vgl. auch S. 663). Über die totale Synthese des Menthols durch Reduktion von synthetischem Menthon vgl. unter letzterem (Haller und Martine[3]).

Menthol kristallisiert in durchsichtigen glänzenden Säulen von erfrischendem Pfefferminzgeruch, und schmilzt bei 42°. Der Siedepunkt liegt bei 212°, das spezifische Gewicht beträgt bei 15° 0,890. Es ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -59° 6'$.

Vom Menthol sind, seiner Konstitution



nach, acht aktive Formen zu erwarten ($CH_3 = X$; $OH = Y$; $C_3H_7 = Z$):

1. $\overline{XYZ}$; 2. $\overline{ZYX}$; 3. $\overset{YZ}{\underset{X}{\frown}}$; 4. $\overset{ZY}{\underset{X}{\frown}}$;

5. $\overset{XZ}{\underset{Y}{\frown}}$; 6. $\overset{ZX}{\underset{Y}{\frown}}$; 7. $\overset{XY}{\underset{Z}{\frown}}$; 8. $\overset{YX}{\underset{Z}{\frown}}$.

Von diesen sind zwei, nämlich das natürliche Menthol und ein d-Menthol mit schwacher Rechtsdrehung ($[\alpha]_D = +2{,}03$; Schmelzp. 78 bis 81°), von Beckmann durch Reduktion der zugehörigen Menthone (S. 660) und Überführen der Mentholgemische in den Benzoësäureester dargestellt worden (vgl. auch das d-Menthol von Kondakow und Bachtschiew weiter unten)[4]. In Anbetracht der nahen Beziehungen

[1]) Ann. Chem. Pharm. **250**, 325 (1889); **262**, 30 (1891); **289**, 367 (1896). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **13**, 59 (1881). — [3]) Compt. rend. **140**, 130 (1905). — [4]) Journ. prakt. Chem. [2] 55, 14 (1897).

des Menthols zu den Terpenen, bieten Versuche in dieser Richtung erhebliches Interesse, und es ist zu hoffen, daß es gelingen wird, die vier Menthole darzustellen, welche von den beiden Menthonen herleitbar sind und je einem der vier obigen Paare von Stereomeren angehören. Durch ihre nähere Untersuchung würde sich vielleicht die wichtige Frage entscheiden lassen, ob in dem gewöhnlichen Menthol Methyl und Isopropyl in cis- oder trans-Stellung vorhanden sind. Wegen der leicht eintretenden Umlagerung der Menthone ineinander und der Schwierigkeit, die Menthole zu trennen, ist dies allerdings keine leichte Aufgabe.

Bei der Reduktion des in Äther aufgelösten Menthons mit Natrium entsteht als Nebenprodukt das Pinakon, $C_{20}H_{38}O_2$, welches bei 94° schmilzt.

Durch Verseifen des Phenylurethans (siehe unten) des gewöhnlichen Menthols mit Natriumalkoholat bei 150 bis 160° erhielt Beckmann ein inaktives Menthol, welches bei 49 bis 51° schmilzt. Zwei inaktive Menthole, Thymomenthol und β-Thymomenthol, sind ferner von Brunel[1]) durch Hydrierung des Thymols vermittels Wasserstoff und Nickelschwamm erhalten worden; ersteres ist ein sirupförmiges Öl, welches bei 215,5° siedet. Ferner mag erwähnt werden, daß Beckmann und Pleißner[2]) durch Reduktion von Pulegon ein aktives Menthol erhalten haben.

Ein d-Menthol von der Drehung $[\alpha]_D = +32°37'$ erhielten Kondakow und Bachtschiew[3]), bei der Reduktion des in den Buccoblättern vorkommenden l-Menthons mit Natrium und Methylalkohol, in Form dünner nach Menthol riechender Nädelchen, welche bei 38,5 bis 39° schmelzen und das spez. Gew. $D_{32}^{32} = 0{,}9006$ zeigten. Das Benzoat, $C_{10}H_{19}.O.CO.C_6H_5$, schmilzt bei 86°. Ob diesem Menthol die Konstitution des gewöhnlichen p-Menthols zukommt, ist nicht erwiesen.

Ester des Menthols entstehen leicht durch Einwirkung von Säureanhydriden oder den freien Säuren (Arth[4]); Rupe[5]); Hartvall[6]). Von denselben seien folgende erwähnt:

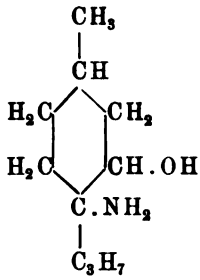
Der Essigsäureester, $C_{10}H_{19}.O.C_2H_3O$, ist eine zähe, bei 224° siedende Flüssigkeit.

Das Phenylurethan, $C_{10}H_{19}.O.CO.NH.C_6H_5$, aus Menthol mit Phenylisocyanat gewonnen, bildet seideglänzende, bei 111° schmelzende Nadeln[7]).

Amino-4-menthol-3, $C_{10}H_{18}(NH_2).OH$, von der Konstitution

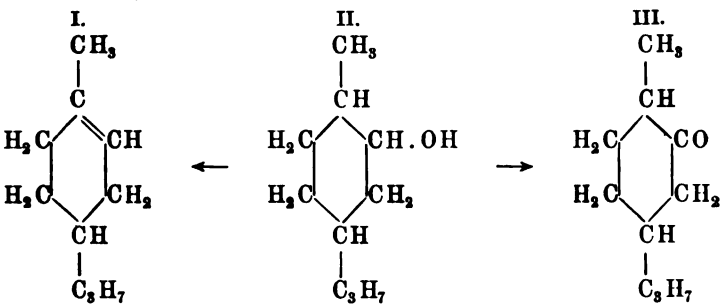
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 33, 269, 500 (1905). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 262, 1 (1891). — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] 63, 49 (1901). — [4]) Ann. chim. phys. [6] 7, 433 (1886). — [5]) Ann. Chem. Pharm. 327, 157 (1903). — [6]) Dissertation, Helsingfors (1904). — [7]) Leuckart, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 115 (1887).



bildet sich durch Reduktion des Amino-4-menthons-3 vermittelst Natrium und Alkohol als dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit von Spermageruch und dem Siedep. 147 bis 150° (Druck 20 mm). Aminomenthonoxim liefert ähnlich Diamino-3,4-menthan, $C_{10}H_{18}(NH_2)_2$, welches flüssig ist und bei 240 bis 243° siedet (Konowalow und Ischewsky[1]).

Carvomenthol oder p-Menthanol-2, $C_{10}H_{19}.OH$ (Formel II, S. 625), wurde gleichzeitig von v. Baeyer[2]), Wallach[3]) und Semmler[4]), und zwar durch indirekte oder direkte Reduktion des Dihydrocarveols, Carvenons bzw. Carvotanacetons (vgl. weiter unter Carvomenthon) erhalten. Am besten stellt man es nach Wallach durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung des Carvenons dar. Carvomenthol siedet bei 220° und hat das spez. Gew. 0,90 bei 23°. Der Geruch gleicht dem des Terpineols. Bei sehr niedriger Temperatur erstarrt es zu einer glasartigen Masse. Kaliumbisulfat entzieht dem Carvomenthol (II.) beim Erwärmen Wasser und bildet Carvomenthen (I.); Chromsäure oxydiert es zu Tetrahydrocarvon (III.):



Das Phenylurethan, $C_{10}H_{19}.O.CO.NH.C_6H_5$, kristallisiert aus Äther-Ligroin in verfilzten, bei 74 bis 75° schmelzenden Nadeln.

Ein inaktives Carvomenthol ist ferner von Brunel[5]) durch Hydrierung von Carvacrol nach der Methode von Sabatier und Senderens dargestellt und als Hexahydrocarvacrol beschrieben worden. Es siedet bei 219 bis 221,5°.

---

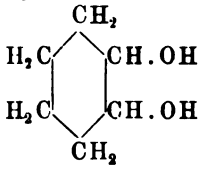
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1480 (1898). — [2]) Ibid. **26**, 822 (1893). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **277**, 130 (1893). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 895 (1894). — [5]) Bull. soc. chim. [3] **33**, 269 (1905).

Optisch aktive Carvomenthole entstehen durch Reduktion von Phellandrennitrit mit Natrium und Alkohol (Wallach und Herbig[1]). Es sollten acht aktive Modifikationen entstehen, die durch dieselben Formelbilder, wie die der aktiven Menthole (S. 627), veranschaulicht werden können.

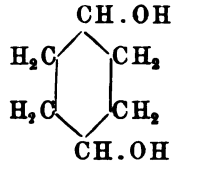
b) Zweiwertige Alkohole.

Von den zweiwertigen Alkoholen des Cyklohexans, $C_6H_{10}(OH)_2$, sind nur die 1,2- und die 1,4-Verbindung bekannt:

Cyklohexandiol-1, 2



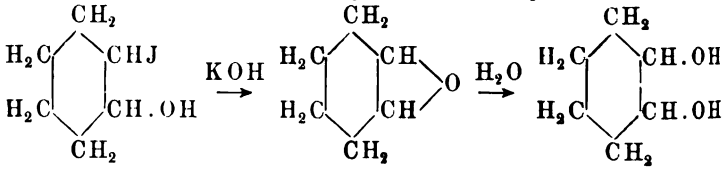
Cyklohexandiol-1, 4
Chinit



Cyklohexandiol-1,2 entsteht durch Oxydation des Cyklohexens nach der Methode von Wagner, vermittelst verdünnter Kaliumpermanganatlösung[2]). Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwieriger in Äther und bildet rhombische Tafeln, welche bei 99 bis 100° schmelzen und bei 225° sieden.

Eine damit isomere Verbindung erhielt Brunel[3]), von dem o-Cyklohexandioljodhydrin, $C_6H_{10}J.OH$, ausgehend, welches durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd unter Kühlung auf in Äther aufgelöstes Cyklohexen entsteht. Wird ersteres mit wässeriger Kalilauge im Rohr auf 75 bis 80°, nachher auf 130 bis 140° erhitzt, so geht es über intermediär gebildetes Glykoloxyd in den zweiwertigen Alkohol über:

Jodhydrin — Oxyd — Cyklohexandiol-1, 2



Dieses Cyklohexandiol-1,2 besitzt andere Eigenschaften als das obige von Markownikow. Es kristallisiert aus einer Mischung von Alkohol und Benzol in orthorhombischen Tafeln, welche bei 104° schmelzen und bei 236° sieden; der Geschmack ist anfangs schwach süß, dann bitter.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **287**, 371 (1895). — [2]) Markownikow, ibid. **302**, 21 (1898). — [3]) Compt. rend. **135**, 1055 (1902); **136**, 383 (1903); **137**, 62 (1903); vgl. über Ester von o-Cyklohexandioljodhydrin Bull. soc. chim. [3] **33**, 382 (1905).

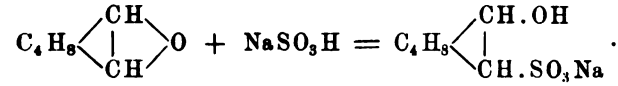
Da keine Umlagerung des Ringes bei der Bildung der beiden ren anzunehmen ist (siehe unten), so stellen sie wohl die beiden szusehenden Stereomeren dar:

1. $\frac{X\,X}{\quad}$; 2. $\frac{X}{X}$; $\frac{\quad X}{X\quad}$,

war hat die Brunelsche Verbindung die cis-Form 1., da sie aus)xyd entstanden ist. Das Diol von Markownikow würde dann cemische Form 2. darstellen. Folgende Derivate der cis-Form on Brunel beschrieben worden:

)as erwähnte Jodhydrin kristallisiert in farblosen, lichtbeständigen hombischen Prismen, welche bei 41,5 bis 42° schmelzen und im im sublimieren.

)as Oxyd, $C_6H_{10}O$, entsteht durch Einwirkung von gepulvertem auf die ätherische Lösung des Jodhydrins. Es stellt eine leicht liche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von starkem Geruch und endem Geschmack dar, welche bei 131,5° siedet und das spez. 0,975 bei 15° hat. Mit Wasserstoff über feinverteiltes Nickel st, geht es in Cyklohexanol über, woraus hervorgeht, daß es sowie Hykol den Sechsring enthalten. Bei 110 bis 115° nimmt das Wasser leicht auf und geht in den Glykol über. Von Natriumitlösung wird das Oxyd zu dem Natriumsalze des Monoitesters aufgespalten, welches aus Wasser in farblosen Blättern llisiert:



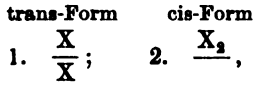
Das Acetat des cis-Cyklohexandiols-1, 2, $C_6H_{10}(O.C_2H_3O)_2$, issig, das Benzoat, $C_6H_{10}(O.C_7H_5O)_2$, kristallisiert aus Alkohol ideln vom Schmelzp. 93,5°.

Cyklohexandiolmonomethyläther, $C_6H_{10}{<}^{OH}_{OCH_3}$, und noäthyläther, $C_6H_{10}{<}^{OH}_{O.C_2H_5}$, welche durch Einwirkung von roxyd auf die methyl- bzw. äthylalkoholische Lösung des Jodins entstehen, sieden bei 184 bis 185° bzw. 195°.

Cyklohexandiol-1,4, $C_6H_{10}(OH)_2$, erhielt von seinem Entdecker, aeyer[1]), den Namen Chinit, um einerseits seine Beziehungen i Chinon, Cyklohexadiën-2, 5-dion-1, 4, andererseits zu dem gesättigten yklischen Alkohol Inosit hervortreten zu lassen. Es wurde bei der

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 1037 (1892); 26, 229 (1893). Ann. m. Pharm. 278, 88 (1894).

Einwirkung von Natriumamalgam auf die durch Einleit dioxyd neutralisierte Lösung des entsprechenden Ketons hexamethylens, gewonnen, und zwar entstehen dabei d meren Formen:

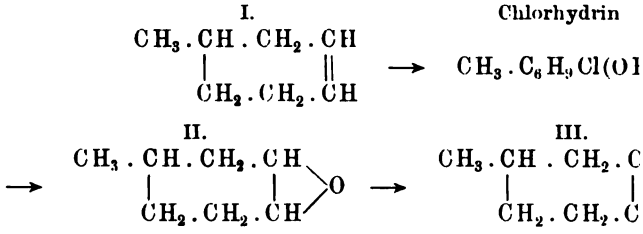


gleichzeitig. Zu ihrer Unterscheidung führt man sie gut kristallisierten Diacetylderivate, $C_6H_{10}(O.C_2H_3$ denen die trans-Verbindung bei 102 bis 103°, die cis- 34 bis 36° schmilzt (v. Baeyer), oder man kristallisi aus siedendem Aceton, woraus beim Erkalten zuerst Form vollständig, und erst danach langsamer die cis-For wird (Willstätter und Lessing[1]).

Die trans-Form kristallisiert aus heißem Aceton rechteckigen Tafeln vom Schmelzp. 139°, die cis-Form, kaltem Aceton leicht löslich ist, bildet bei 102° schme und läßt sich im Vakuum sublimieren. Beide Modifik beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 60 Proz., in das hexan über, welches bei etwa 230 bis 233° siedet u Charakter zeigt:

$$2\,C_6H_{10}(OH)_2 = C_6H_{11}.C_6H_5 + 4\,H_2O.$$

Durch Addition von unterchloriger Säure an Methyl- (I.) erhielten Markownikow und Stadnikow[2]) ein Ch $CH_3.C_6H_9Cl(OH$ (Siedep. 205 bis 206° unter Zersetz mit Kaliumhydroxyd ein Oxyd (II.) liefert, das bei 146° (I siedet. Daraus entsteht beim Erhitzen mit Wasser Met hexandiol-3,4, eine bei 134° (Druck 18 mm) siedende sir keit (III.):

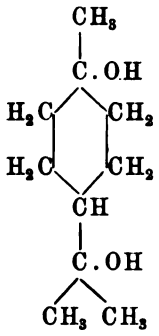


Unter den höher molekularen Cyklohexandiolen s erwähnt.

Terpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, hat die Konstitution eines diols-1,8:

---

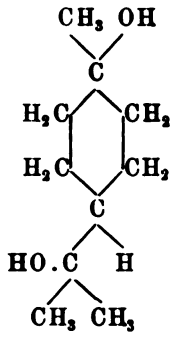
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 507 (1901). — [2]) Jou chem. Ges. 35, 389 (1903); 36, 485 (1904).



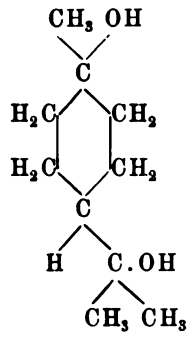
Wir verweisen betreffs der Theorie und Geschichte dieser für die Chemie der Terpene wichtigen Verbindung auf den allgemeinen Teil dies Werkes (S. 115 ff.), wo auch die verschiedenen Bildungsmethoden derselben erörtert worden sind [1]).

Das Terpin kommt seiner Struktur nach in zwei stereomeren, inaktiven Formen vor, je nachdem die Methyl- und die Isopropylgruppe in der cis- oder in der trans-Lage vorhanden sind. Beide sind von v. Baeyer [2]) dargestellt worden. Da das längst bekannte Terpin (Schmelzp. 102 bis 105°) einem Oxyd entspricht, nämlich dem Cineol (siehe unten), so bezeichnete er es als die cis-Verbindung, während das zweite (vom Schmelzp. 156 bis 158°) als trans-Verbindung aufgefaßt wurde. Danach kommen den beiden Terpinen, welchen je zwei Reihen von Dihalogenverbindungen entsprechen (S. 598 ff.), folgende räumlich gedachte Formeln zu:

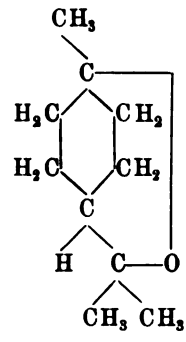
trans-Terpin



cis-Terpin



Cineol

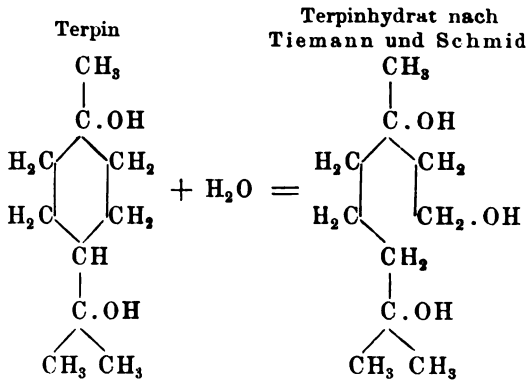


Die trans-Verbindung kristallisiert wasserfrei und besitzt ein großes Kristallisationsvermögen. Sie ist in Alkohol leicht, in Wasser, Äther und Essigester schwer löslich und kristallisiert aus letzterem in

[1]) Ein Verzeichnis der vielen über Terpin ausgeführten Untersuchungen findet sich bei Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie, Bd. II, S. 910. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2865 (1893).

kurzen Prismen und rechtsseitigen Tafeln von starkem Glasglanz. bei 156 bis 158° schmelzen und bei 263 bis 265° sieden.

Die cis-Verbindung, gewöhnliches Terpin, wird erha durch Erhitzen ihres Hydrates, welches durch Wasseraufnahme, besten durch Einwirkung von wässeriger Salpetersäure (1,255), an Alkohol aufgelöstem Terpentinöl (S. 11 und 115) entsteht; es siedet 258,5° und schmilzt wasserfrei bei 104 bis 105°. Das Terp hydrat, $C_{10}H_{22}O_3$, welches aus Alkohol in schön ausgebildeten m klinen Säulen kristallisiert, wird von Tiemann und Schmidt[1]) ein Alkohol der Fettreihe angesehen, da es aus dem olefinisc tertiären Alkohole Linalool entsteht (S. 230). Da aber das cis-Te wieder Wasser begierig anzieht und in Terpinhydrat zurückverwan wird, so käme man zu dem unannehmbaren Fall, daß der Sechs in dieser Verbindung schon durch Einwirkung von Wasser bei gew licher Temperatur aufgespalten würde:

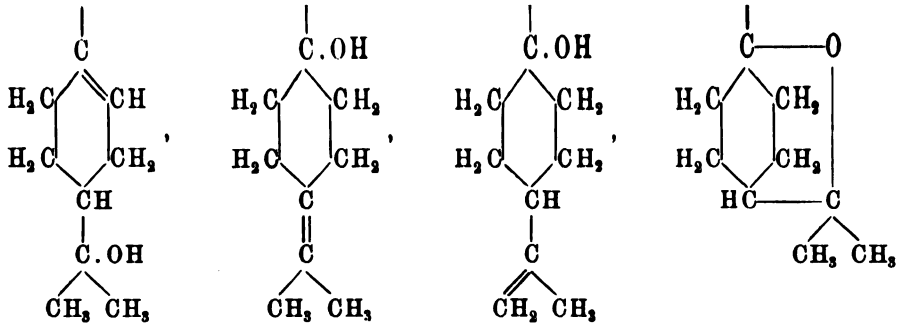


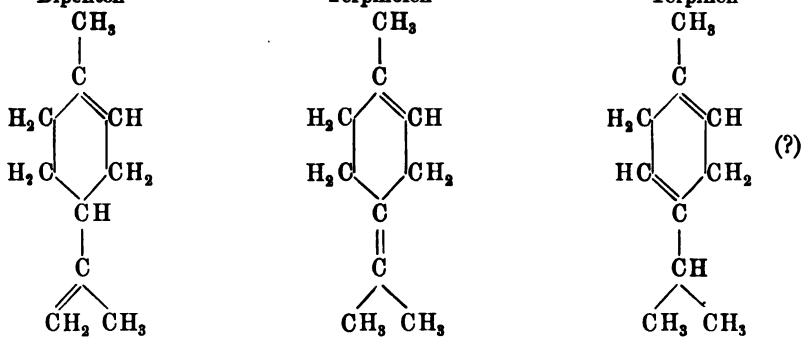
Dasselbe müßte auch der Fall sein bei der von Perkin ju bewirkten totalen Synthese des Terpins bzw. Terpinhydrats, we S. 124 ausführlich besprochen wurde. Daß die sonst feste Bind des Hexamethylenkernes in den für diese Synthese nötigen Zwisc gliedern erst dann aufgeht, wenn es sich um das Endprodukt han ist ziemlich unwahrscheinlich. Das Terpinhydrat stellt wohl daher Kristallwasserverbindung dar.

Wenn Terpinhydrat (cis-Terpin) mit verdünnter Schwefelsi (2 : 1) gekocht wird, können folgende Körper entstehen, je nach 1. ein Molekül, oder 2. zwei Moleküle Wasser abgespalten werden (s S. 635).

Cineol, $C_{10}H_{18}O$, stellt das innere Oxyd des cis-Terpins d und hat die a. f. S. angeführte Konstitution. Dementsprechend geht

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1782 (1895). — [2]) Journ. Chem. **85**, 654 (1904). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2866 (1893).

1. $C_{10}H_{18}(OH)_2 - H_2O \rightarrow$ 

2. $C_{10}H_{18}(OH)_2 - 2\,H_2O \rightarrow$ 

Dipenten Terpinolen Terpinen (?)

mit Bromwasserstoff-Eisessig behandelt, in cis-Dipentendihyd über. Es ist seit langer Zeit als Bestandteil des Wurmsame *Semen cynae*), des Cajeputöls (aus den Blättern des Weißba *Melaleuca leucadendron*) sowie des Eucalyptusöls (von *E globulus*) bekannt und wurde daher auch Cajeputol und Eu genannt. Außerdem kommt es als Bestandteil zahlreicher ätherischer Öle vor [1]).

Cineol bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenti campherartigem Geruch, welche bei 177° siedet und bei 20° Gew. 0,9267 hat. Es ist wegen molekularer Symmetrie ins verbindet sich mit Chlor- und Bromwasserstoff, sowie mit I Jod zu eigentümlichen, kristallinischen, losen Additionsprodukt wieder leicht zerfallen [2]). Das Bromid, $C_{10}H_{18}O.Br_2$, ist rot beständigere Jodid, $C_{10}H_{18}O.J_2$, dunkel gefärbt, wogegen die wasserstoffverbindungen ungefärbt sind. Letztere werden scheidung des Cineols aus Gemengen angewandt. Zur te Isolierung desselben leitet man in Eucalyptusöl trockenen Chl stoff unter guter Kühlung ein, das ausfallende Kristallmagma niederer Temperatur abgepreßt und der feste Rückstand mit dampf destilliert. Vermittelst Bromwasserstoff läßt sich (Mengen von sogar nur 1 Proz. nachweisen, wenn es in das gleichen Volumen Petroläther verdünnte betreffende ätherisch geleitet wird. Auch mit Phosphorsäure tritt Cineol zu der Ve $C_{10}H_{18}O.H_3PO_4$ zusammen [3]). Löst man in einigen Trop cineolhaltigen Öles unter gelindem Erwärmen etwas Jodol scheidet sich bald die aus gleichen Molekülen der Kom bestehende Doppelverbindung ab [4]).

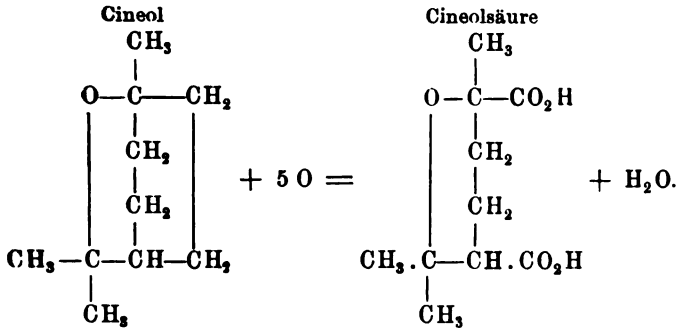
Wie Cineol durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsä oben) aus Terpin (Terpinhydrat), sowie von Phosphorsäure u säure aus Terpineol entsteht, so geht es bei weiterer Einwir alkoholischer Schwefelsäure in Terpinolen und Terpinen über:

Terpin		Cineol		Terpinolen und Terpine
$C_{10}H_{20}(OH)_2$	$\xrightarrow{-H_2O}$	$C_{10}H_{18}O$	$\xrightarrow{-H_2O}$	$C_{10}H_{16}$.

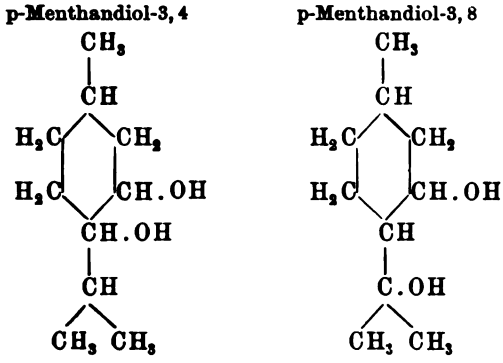
Wird Cineol in der Wärme mit Kaliumpermanganat beh entsteht die Cineolsäure, $C_{10}H_{16}O_5$ (Wallach und Gildem eine zweibasische, aliphatische Oxydsäure, nach der Gleichung

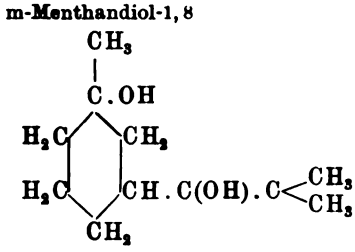
---

[1]) Vgl. Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Ö (1899). — [2]) Wallach und Braß, Ann. Chem. Pharm. **225**, 297 [3]) Scammel, D. R.-P. Nr. 80118. — [4]) Hirschsohn, Pharm. Z Rußland 32, 49, 67 (1893). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **246**, 268



Mit Terpin isomer sind die folgenden drei Verbindungen, unter denen sich die beiden ersten aus p-Menthan, die dritte aus m-Menthan leiten:





p-Menthandiol-3,4 wurde aus Menthen-3 durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (Wagner[1]) neben einem flüssigen Isomeren erhalten. Es kristallisiert in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 76,5 bis 77°.

p-Menthandiol-3,8 entsteht bei der Behandlung von Citronellal mit verdünnter Schwefelsäure (Barbier und Leser[2]), sowie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das S. 620 erwähnte Diamino-

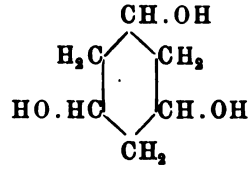
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1640 (1894); vgl. Tolloczko, ibid. Ref., 926 (1895). — [2]) Compt. rend. **124**, 1308 (1897).

3,8-menthan[1]). Es siedet unter 10 mm Druck be erstarrt zu weißen Blättchen, die bei 81 bis 81,5°

m-Menthandiol-1,8 oder Metaterpin wurd durch Einwirkung von Silberacetat auf das Carve und Verseifen des Diacetats erhalten. Es bildet fla quadratischem Habitus, die bei 127° schmelzen.

c) Dreiwertige Alkohole.

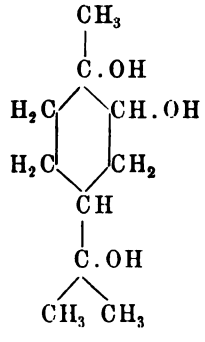
Cyklohexantriol-1,3,5 oder Phlorogl wurde von W. Wislicenus[2]) durch Einwirkung von auf die wässerige Lösung des Phloroglucins, unter Alkalis mit Schwefelsäure gewonnen. Es kristallisier verdünntem Alkohol mit zwei Molen Wasser in würfelä ödern, welche bei 115° unter Wasserabgabe schme erstarrt wieder, und bei 184 bis 185° schmilzt dan Verbindung. Phloroglucit, welches die Konstitution



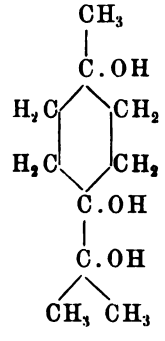
hat, sublimiert bei höherer Temperatur in Nadeln u etwa 300° in kleinen Mengen fast unzersetzt. Der schwach süß.

Von den höheren Homologen dieser Klasse von Ve vier bekannt, welche sich alle vom 1,4-Menthan (Hexah folgender Weise herleiten:

p-Menthantriol-1, 2, 8

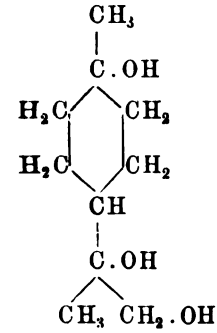


p-Menthantriol-1,

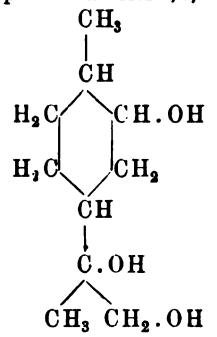


[1]) Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 148 (190 27, 3490 (1894). — [2]) Ibid. 27, 357 (1894).

p-Menthantriol-1, 8, 9



p-Menthantriol-2, 8, 9



ıtstehen sämtlich durch vorsichtige Oxydation der entsprechen-ättigten, einwertigen Alkohole mit Kaliumpermanganat:

$$C_{10}H_{17}.OH + H_2O + O = C_{10}H_{17}(OH)_3.$$

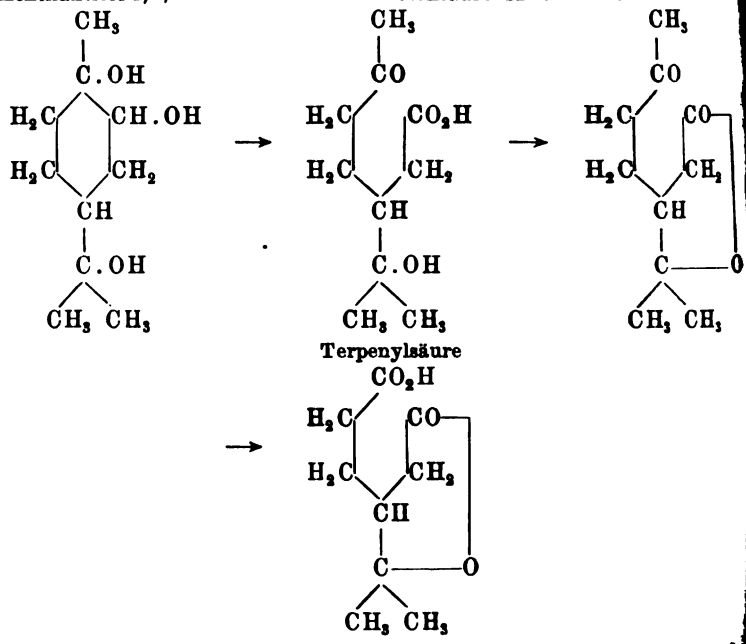
enthantriol-1,2,8[1]), $C_{10}H_{17}(OH)_3$, ist das Oxydations-les gewöhnlichen festen Terpineols oder Menthen-1-ols-8 h), und entsteht fast quantitativ, wenn man verflüssigtes (105 g) mit einer Lösung von Kaliumpermanganat (150 g) in ; Liter) unter Kühlung mit kaltem Wasser an der Schüttel- behandelt, wobei die Reaktion in kurzer Zeit beendet ist. lkohol extrahierte Trockenrückstand, welcher eine kristallinisch Masse darstellt, wird im Vakuum destilliert und das unter bergehende Destillat mit Äther zur Auflösung einer Ver-ng verrieben. Das Ungelöste kristallisiert aus Alkoholäther ichtigen Kristallen, welche bei 121 bis 122° schmelzen und inger Zersetzung oberhalb 300° sieden. Durch Oxydation mit rmanganat geht es in ein Ketolakton, $C_{10}H_{16}O_3$, über[2]), welches :h Oxydation von Terpineol mit Chromsäure und Eisessig ent-as Ketolakton wird bei weiterer Oxydation mit Kalium-nat in Terpenylsäure verwandelt (siehe die Formeln S. 640).

enthantriol-1,4,8, $C_{10}H_{17}(OH)_3$, wurde durch Oxydation nen-4(8)-ols-1 nach der Wagnerschen Methode (v. Baeyer[3]) Es kristallisiert aus Wasser in Nadeln, welche 1 Mol. Wasser und wasserfrei bei 110 bis 112° schmelzen. Beim Kochen nnter Schwefelsäure entsteht ein bei 175° siedender Kohlen-ff, anscheinend Cymol.

---

allach, Ann. Chem. Pharm. 275, 150 (1893); 277, 110 (1893); 1896); v. Baeyer und Villiger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32,); Ginzberg, ibid. 29, 1198 (1896); Journ. russ. phys.-chem. Ges. 97). — [2]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 275, 153 (1893); 291, Tiemann und Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1778; und Schmidt, loc. cit. S. 1781 (1895). — [3]) Ibid. 28, 2296

Menthantriol-1, 2, 8 → Ketonsäure bzw. Ketolakton → Terpenylsäure

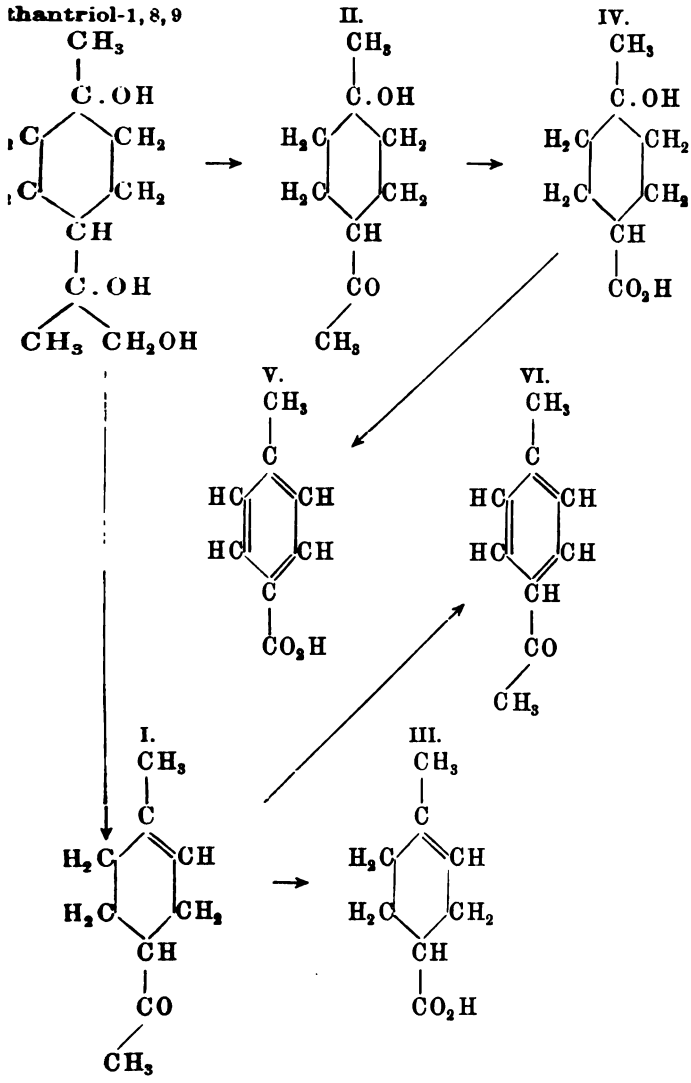


p-Menthantriol-1,8,9 entsteht durch Oxydation des in d flüssigen, durch Kochen von Terpinhydrat mit verdünnter Schw säure erhaltenen Terpineols, des Menthen-8(9)-ols-1 (Schmelzp. 32 33°), mit Kaliumpermanganat (Stephan und Helle[1]). Die aus Be kristallisierte Verbindung bildet kleine, bei 118,5° schmelzende Prism welche in Wasser, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich sind u etwas bitter schmecken. Bei der Oxydation mit Chromsäure in schw saurer Lösung entstehen nebenbei p-Methyltetrahydroacetophenon ($C_9H_{14}O$, und p-Methyl-p-oxyhexahydroacetophenon (II.), $C_9H_{16}O_2$, wel vermittelst Brom und Natronlauge leicht in Tetrahydro-p-toluyls (III.) bzw. Hexahydro-p-oxy-p-toluylsäure (IV.) übergehen. Die K stitution der letzteren wird dadurch bewiesen, daß sie beim Erhit mit konzentrierter Schwefelsäure p-Toluylsäure (V.) liefert. p-Methyltetrahydroacetophenon geht durch dasselbe Reagens in p-Met acetophenon (VI.) über (siehe S. 641).

Durch diese Umwandlungen ist die Konstitution des urspr lichen Menthantriols-1, 8, 9 sichergestellt.

p-Menthantriol-2,8,9, $C_{10}H_{17}(OH)_3$, wurde zuerst von W lach[2]) durch Oxydation des Dihydrocarveols (Menthen-8(9)-ols-2)

[1]) Schimmel u. Co., Aprilber. 1901; Chem. Centralbl. 1901, I, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2147 (1902); Wallach, Chem. Cent 1902, I, 1294. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 275, 155 (1893); 277, 151 (1 279, 386 (1894).

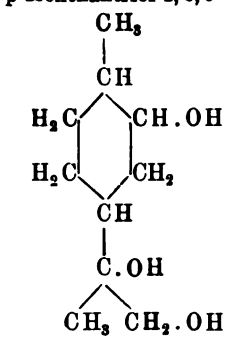


n und von Tiemann und Semmler[1]) näher untersucht. Es ist irupartiges, im Vakuum unzersetzt siedendes Öl. Bei der Oxydation stark verdünnter Chromsäurelösung geht es in einen Ketonalkohol, hyl-1-äthylon-4-cyklohexanol-2 (I.), $C_9H_{16}O_2$, über (s. S. 642), der h Natriumhypobromit in Methyl-1-cyklohexanol-2-carbonsäure-4 (II.) andelt wird. Die Konstitution der letzteren geht daraus hervor, daß

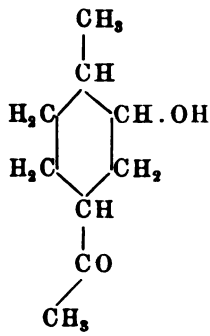
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2141 (1895); vgl. G. Wagner, ibid. 653, 2270 (1894).

sie beim Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 190° m-Oxy-p-t säure (III.) liefert; zugleich wurde auch die Konstitution des urs lichen Menthantriols aufgeklärt:

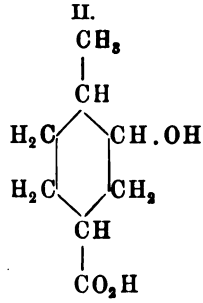
p-Menthantriol-2, 8, 9



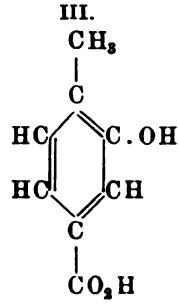
I.



II.



III.

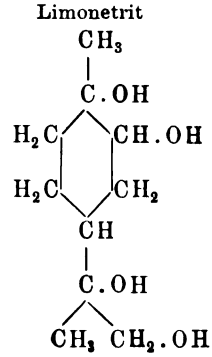


d) Vierwertige Alkohole.

Aus Limonen und Pinen leiten sich durch Oxydation zwei wertige Alkohole (I. und II.) des p-Menthans ab, für welche die folg Formeln ermittelt worden sind:

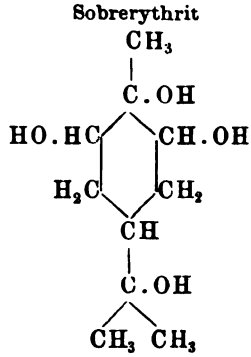
Limonetrit

I.



Sobrerythrit

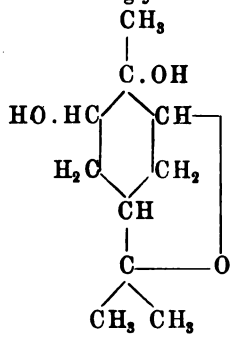
II.



Ferdem kennt man das Oxyd (III.) des vierwertigen, mit dem Sobrerythrit stereomeren Alkohols, welcher Pinolglykol genannt worden ist:

Pinolglykol

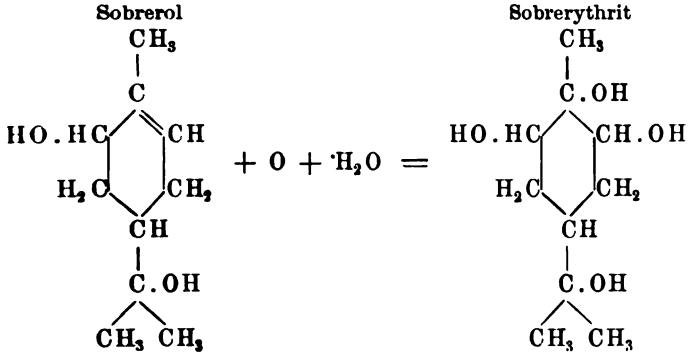
III.



Limonetrit, $C_{10}H_{16}(OH)_4$, erhielt G. Wagner[1]) durch Oxydation a Limonen mit Kaliumpermanganat. Es kristallisiert aus heißem kohol in glänzenden Nädelchen, welche bei 191,5 bis 192° schmelzen d von Wasser zu einer schwach süß schmeckenden Lösung leicht fgenommen werden.

Sobrerythrit, $C_{10}H_{16}(OH)_4$, wurde von G. Wagner und inzberg[2]) durch Oxydation des Sobrerols oder Pinolhydrats nach der ethode von Wagner erhalten:

Sobrerol + O + H_2O = Sobrerythrit



Es entsteht ferner bei der Einwirkung von Kali auf die Produkte der nlagerung von unterchloriger Säure an Pinen[3]). Sobrerythrit scheidet sich aus absolutem Alkohol in stark hygroskopischen Kristallen ab und schmilzt bei 155,5 bis 156°. Von Kaliumpermanganat wird es zu Essigsäure, Terpenylsäure und wenig Terebinsäure oxydiert.

Pinolglykol, $C_{10}H_{16}O(OH)_2$, dessen Formel und Beziehungen zum Sobrerythrit oben erwähnt worden sind, wurde von Wallach und

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 2315 (1890). — [2]) Ibid. 27, 1648 (1894); 29, 1195 (1896). — [3]) Wagner und Slawinski, ibid. 32, 2064 (1899).

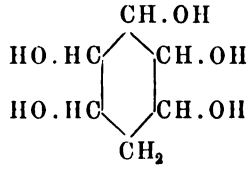
Frühstück[1]) aus Pinoldibromid durch Einwirkung vo oder von Zinkstaub und Essigsäure, in letzterem Fa gewonnen. Es kristallisiert aus Wasser in derben Schmelzp. 125° und bildet ein Diacetat, $C_{16}H_{16}O(O.C_2$ bei 97° schmilzt. Einen strukturidentischen, aber stere glykol erhielt Wagner[2]) durch vorsichtige Oxydation Kaliumpermanganat. Er schmilzt bei 129° und bildet anhydrid ein Diacetat vom Schmelzp. 37 bis 38°.

e) Fünfwertige Alkohole.

Die einzige Verbindung dieser Art bildet der C Cyklohexanpentol, $C_6H_7(OH)_5$, welcher schon in von Braconnot[3]) in den Eicheln entdeckt und deshalb genannt wurde. Er kristallisiert in großen monoklinen Schmelzp. 234° und schmeckt rein süß. Er ist rechts stellt daher d-Quercit dar; $[\alpha]_D$ beträgt bei 16° in wäss + 24°16′.

Die Struktur des Quercits als alicyklische Verbindu Prunier[4]) festgestellt. Er läßt sich in verschiedener We des Benzols überführen. Beim Erhitzen im Vakuum a beim Schmelzen mit Kali spaltet er Wasser ab und liefert Hydrochinon (Chinhydron), Benzochinon und Pyrogallol stoffsäure reduziert ihn zu Benzol, Phenol, Chinon, Pyrogall Daß im Quercit fünf Hydroxylgruppen vorhanden sind, Bildung eines Pentaacetats, $C_6H_7(O.C_2H_3O)_5$, eines P $C_6H_7(O.NO_2)_5$, sowie eines Pentacarbamats, $C_6H_7(O.CO$ hervor. Mit rauchender Salzsäure wird ein Pentach $C_6H_7Cl_5$ (Schmelzp. 102°), erhalten.

Diese Reaktionen zeigen, daß der Sechsring in dem halten ist, es kommt demselben daher folgende, von Ka aufgestellte und refraktometrisch bestätigte Konstitution



Daß in dem Körper eine Methylengruppe in der Tat v zeigt die Bildung der Malonsäure bei der Oxydation

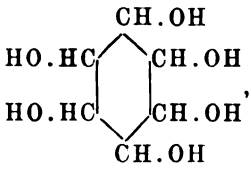
[1]) Ann. Chem. Pharm. 268, 223 (1892); Wallach, ib (1890); 281, 148 (1894). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, vgl. auch Wagner und Slawinski, ibid. 32, 2066 (1899). — phys. [3] 27, 392 (1849). — [4]) Ibid. [5] 15, 1 (1878). — [5] Handb., 2. Aufl., I, S. 284.

anat. Salpetersäure erzeugt Schleimsäure und Trioxyglutar-
iliani[1]).

Formel des Quercits läßt 4 inaktive und 12 aktive Modifika-
erselben voraussehen[2]). Außer dem gewöhnlichen d-Quercit
ekannter Konfiguration ist nur noch ein konfigurationsisomerer
uercit bekannt, welcher indes den optischen Antipoden zu
ht darstellt. Er wurde von Power und Tutin[3]) in den Blättern
nema sylvestre, einer zur Familie der *Asclepiadaceen* gehörigen
n Pflanze aufgefunden. Er kristallisiert aus Wasser mit 1 Mol.
asser und schmilzt nach bei 110° erfolgter Entwässerung bei
$\alpha]_D$ = — 73,9°. Der l-Quercit hat die Zusammensetzung
$H)_5$ und gibt eine Pentacetyl- und eine Pentabenzoyl-
lung. Erstere schmilzt bei 124 bis 125°, letztere ist amorph
t den Schmelzp. 133°, wird aber aus einem Gemisch von
Petroläther und Essigäther kristallinisch mit 1 Mol. Kristall-
rhalten und schmilzt, nach dem Trocknen bei 100°, bei 148°.
umpermanganat entsteht auch in diesem Falle Malonsäure.
ehandlung des l-Quercits mit Natriumhypobromit und Ein-
von Phenylhydrazin auf das Produkt wird ein Bisphenyl-
n von der Zusammensetzung eines Diketotrioxycyklohexans,
$H)_3(N_2H.C_6H_5)_2$, erhalten.

f) Sechswertige Alkohole.

Verbindungen des Cyklohexans, welche sechs Hydroxyle ent-
ind sämtlich nach dem Typus des Cyklohexanhexols-1,2,
der Inosits,



gesetzt.

r dem gewöhnlichen inaktiven, längst bekannten Inosit sind
ch aktive Formen, die racemische Form des letzteren sowie
tisch dargestellter Inosit, die Phenose, erhalten worden.

osit, $C_6H_6(OH)_6$, (vgl. S. 341 ff.[4]) ist ein weit verbreitetes
sowohl des Pflanzen- wie des Tierreiches. Er kommt im
sch (Scherer, 1850[5]), im Herzmuskel, Lunge, Leber, Niere

---

liani und Scheibler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 518
liani und Schäfer, ibid. **29**, 1762 (1896). — [2]) Aschan, ibid.
902). — [3]) Chem. Centralbl. **1904**, I, 1604; Journ. Chem. Soc. **85**,
— [4]) Eine ausführliche Literaturzusammenstellung über diese
findet sich bei Harries, im Lehrb. d. organischen Chemie von
kobson II, S. 807 (1902). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **73**, 322 (1850).

und Milz der Ochsen, im Gehirn des Menschen, im P Schilddrüse und in pathologischen Exsudaten vor. Als Erzeugnis wurde er 1856 von Wohl[1]) in den grüne (*Phaseolus vulgaris*) aufgefunden; er kommt auch in Blättern vieler anderer Pflanzen und Pilze vor.

Der gewöhnliche Inosit, welcher auch Phaseoman bose genannt worden ist, kristallisiert aus seinen wässe entweder mit zwei Molen Kristallwasser in große Kristallen, oder wasserfrei in Drusen feiner Nadeln, unc dem die Abscheidung unter- oder oberhalb 50° stattfind wasserfrei bei 225°, destilliert im Vakuum unzersetzt rein süß. Die Lösungen sind inaktiv und werden auch nicht aktiviert, weshalb dieser Inosit eine der sieben inak tionen darstellt; über die Stereochemie des Inosits vgl. und 351.

i-Inosit verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin durch Hefe und reduziert nicht Fehlings Lösung, wohl kalische Silberlösung. Daraus geht hervor, daß er keine Ketongruppe enthält. Die Bildung eines Hexaace $.C_2H_3O)_6$ (Schmelzp. 212°) und eines Hexanitrats, C zeigt dagegen das Vorkommen von sechs Hydroxylen an.

Daß er daher, seiner gesättigten Natur nach, alicykl und zwar den Sechsring enthält (Maquenne[3]), wird dur gänge in Derivate des Benzols bewiesen. Er wird von J säure in Benzol, Phenol und Trijodphenol verwandelt; pentachlorid entstehen Benzochinon und Derivate dessel petersäure oxydiert ihn zu Tetraoxychinon bzw. Rhodizor Durch Reduktion geht er nicht in ein Cyklohexanpentol (ein Beweis, daß von den sechs Hydroxylen zwei an ein selben Kohlenstoffatom nicht vorhanden, sondern daß sie Ringatome verteilt sind.

i-Inosit ist auch als Monomethyl- und Dimethyläther aufgefunden worden, und zwar als Bornesit, $C_6H_6(OH$ Borneokautschuk, und als Dambonit, $C_6H_6(OH)_4(O.CH_3$ kautschuk. Beide gehen mit Jodwasserstoffsäure in die ins verbindung über.

d-Inosit kommt nur in Form seines Monometh $C_6H_6(OH)_5.O.CH_3$, vor, welcher Pinit genannt worden i wurde von Berthelot[4]) in dem Harze von *Pinus Lamber* welche in Kalifornien einheimisch ist, und wurde spä Cambialsaft der Nadelhölzer[5]) aufgefunden. Ferner kom

[1]) Ann. Chem. Pharm. **101**, 50 (1856). — [2]) E. Fischer, I chem. Ges. **17**, 582 (1884). — [3]) Ann. chim. phys. [6] **12**, 570 rend. **104**, 297, 1719 (1887). — [4]) Ann. chim. phys. [3] **46**, [5]) Tiemann und Haarmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**,

nesblättern (Sennit[1]), in dem eingetrockneten Saft gewisser Lianen Madagaskar (Matizit[2]) sowie in anderen Pflanzen vor. Pinit milzt bei 186°, wird von Wasser zu einer stark süßen Lösung aufommen und zeigt die Drehung $[\alpha]_D = +65{,}7$.

Durch Jodwasserstoff wird Pinit zu dem d-Inosit[3]) entmethyliert. sterer kristallisiert aus kaltem Wasser wasserfrei in Oktaëdern, aus em mit zwei Molen Kristallwasser in Prismen und schmilzt bei 246 247°. $[\alpha]_D = +68{,}4$. Das Hexabenzoat, $C_6H_6(O.C_7H_5O)_6$, milzt bei 253°.

Den optisch isomeren l-Inosit[4]) stellte Tanret aus seinem Methyler, $C_6H_6(OH)_5.OCH_3$, dem in der Quebrachorinde vorfindlichen brachit, dar. Letzterer ist der optische Antipode des Pinits, hem er, bis auf die Linksdrehung, gänzlich gleicht (Schmelzp. 186°).

Der l-Inosit entsteht aus dem Quebrachit vermittelst Jodwasserhäure. Er schmeckt stark süß, schmilzt wasserfrei bei 246 bis °, wie d-Inosit, und zeigt eine Drehung von $[\alpha]_D = -65°$. Das abenzoat zeigt den Schmelzp. 252°.

r-Inosit wird durch Zusammenmischung gleicher Teile des Komten erhalten und scheidet sich aus kaltem Wasser in wasserfreien allen vom Schmelzp. 253° aus. Sein Hexabenzoat zeigt dagegen n niedrigeren Schmelzp. (217°), wie die aktiven Bestandteile.

Die Phenose, $C_6H_6(OH)_6$ (vgl. S. 17), welche von Carius durch wirkung von Soda auf das Produkt der Addition von unterchloriger re an das Benzol[5]) erhalten worden ist, ist eine amorphe, zerfließe Substanz, welche süß schmeckt und die Fehlingsche Lösung iert. Nach v. Baeyer[6]) wäre sie ihren Eigenschaften nach kein, r wenigstens ein sehr verunreinigtes Cyklohexanhexanol.

Harries[7]) vermutet, daß noch einige andere, zuckerartige Körper, der Scyllit[8]) und Quercinit[9]), mit dem Inosit im verwandtschaften Zusammenhang stehen.

5. Gesättigte Ketone der Cyklohexanreihe.

Wie in der Cyklopentanreihe, sind die Ringketone der Cyklohexanlenwasserstoffe reichlich vertreten, da sie wichtige Zwischenprodukte

---

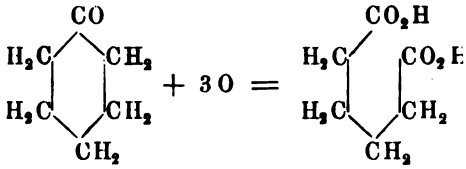
[1]) Dragendorff und Kubly, Zeitschr. f. Chemie 1866, 411. — Girard, Compt. rend. 110, 84 (1890). — [2]) Maquenne und Tanret, l. 110, 86 (1890); Combes, ibid. 110, 46; Berthelot, ibid. 110, 1244; quenne, Ann. chim. phys [6] 22, 264 (1891); Wiley, Chem. Centralbl. , I, 137. — [4]) Compt. rend. 109, 908 (1889); Maquenne und Tanret, . 110, 86; Berthelot, ibid. 110, 1244 (1890). — [5]) Carius, Ann. Chem. m. 136, 323 (1866). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 1038 (1892). — ehrbuch der organischen Chemie von Meyer-Jakobson 2 (I), 810. — tädeler und Frerichs, Jahresb. 1858, 550. — [9]) Vincent und achanal, Compt. rend. 104, 1885 (1887); Friedel, ibid. 105, 95 (1887).

bei der Synthese vieler anderer Verbindungen, beson
wasserstoffe und der Alkohole, sind und aus den entspre
säuren durch die Ringketonsynthese (S. 93) leicht erhi

a) Monoketone.

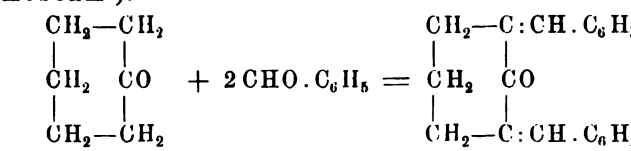
Cyklohexanon, $C_6H_{10}O$, wurde von J. Wi
Mager[1]) durch Destillation von pimelinsaurem Calciu
fast gleichzeitig von v. Baeyer[2]) bei der Oxydation
dargestellten Cyklohexanols erhalten. Ferner entsteht
tion von Phenol mit Wechselströmen (Drechsel[3]), al
bei der Reduktion des Nitrocyklohexans mit Zinksta
säure (Markownikow[4]), sowie durch die Nickelmethc
welcher es zur Zeit fabrikatorisch dargestellt wird.
cyklischen Ketonen findet es sich im Holzöl (Looft[5]).

Das Keton stellt ein erfrischend pfefferminzartig rie
flüssiges, in Wasser ziemlich lösliches Öl dar, welches b
und das spez. Gew. $D_4^{22} = 0{,}9471$ zeigt. Seine Konstit
aus hervor, daß es von Salpetersäure zu Adipinsäure ox



Von Natrium wird es in wässerig-ätherischer Lösu
hexanol reduziert. Mit Natriumbisulfitlösung entsteht ei
lisierende Verbindung, $C_6H_{10}O.NaHSO_3$. Das Oxim,
hat den Schmelzp. 88°, das Phenylhydrazon, $C_6H_{10}:N_2H.$
bei 74 bis 77°.

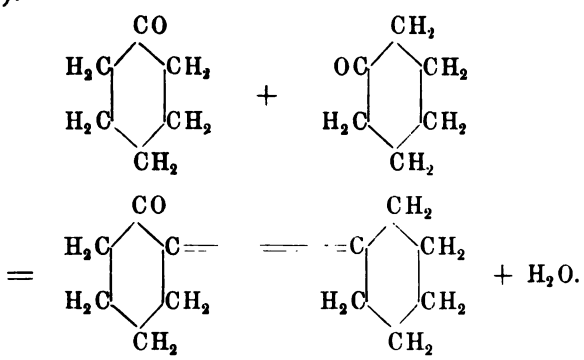
Ein weiteres Charakteristikum für seine Ketonnatur
für die in ihm vorhandene Gruppe $-CH_2.CO.CH_2-$ ist
verbindung, welche durch Kondensation mit Benzaldel
wart von Natronlauge oder Natriumäthylat entsteht (Vo
Hobohm[6]):



[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 361 (1893); vgl. Zelinsky, I
chem. Ges. **28**, 1022 (1895); **34**, 2800 (1901). — [2]) Ann. Chen
88 (1894); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 229 (1893). — [3])
Chem. [2] **38**, 65 (1888). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **302**,
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1544 (1894). — [6]) Ibid. **29**
Petrenko-Kritschenko und Arzibascheff, ibid. **29**, 205

Durch diese Reaktion ist der Nachweis des Cyklohexanons in Gemengen mit anderen Körpern möglich.

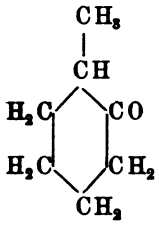
Bei der Kondensation zweier Moleküle des Cyklohexanons mit Natriumäthylat entsteht das Dicyklohexenhexanon, $C_{12}H_{18}O$ (Wallach[1]):



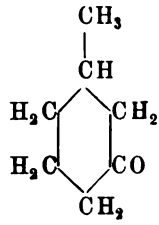
Es stellt ein schweres Öl dar; sein Oxim schmilzt bei 146 bis 148°.

Von den theoretisch möglichen Methylcyklohexanonen sind sämtliche bekannt:

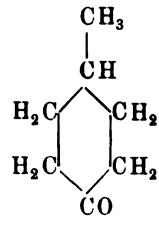
Methyl-1-cyklohexanon-2



Methyl-1-cyklohexanon-3



Methyl-1-cyklohexanon-3



Methyl-1-cyklohexanon-2, $CH_3.C_6H_9O$, entsteht aus der α-Methylpimelinsäure in gewöhnlicher Weise (Zelinsky und Generosow[2]), durch Oxydation des entsprechenden Cyklohexanols, sowie durch Überleiten der Dämpfe desselben über 300° heißes Kupfer (Sabatier und Mailhe[3]). Es ist eine Flüssigkeit von erfrischendem Geruch, welche bei 162 bis 163° siedet; spez. Gew. $D_4^{18} = 0{,}9246$; $D_0^0 = 0{,}9441$.

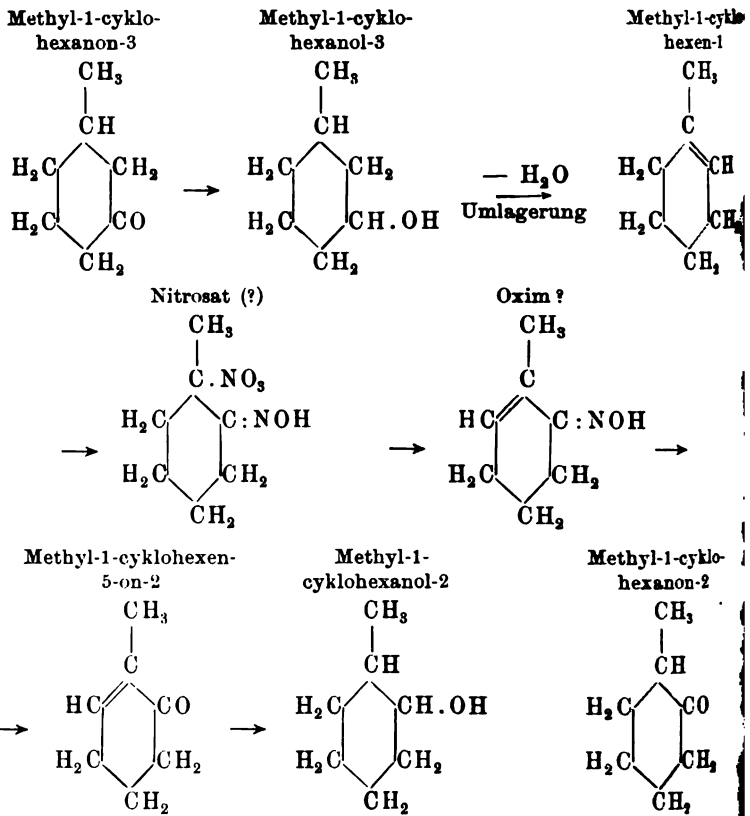
Wie Wallach[4]) fand, wird es ferner aus dem isomeren Methyl-1-cyklohexanon-3 durch folgende Übergänge gebildet. Den ersten stellt

---

[1]) Chem. Centralbl. 1897, I, 322. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 729 (1896). — [3]) Compt. rend. 136, 983 (1903); 140, 350 (1905). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2822 (1902); Ann. Chem. Pharm. 329, 368 1904).

die Überführung des aus letzterem entstehenden Methyl-1-cyklohexa… mit Zinkchlorid oder Phosphorpentoxyd in Methyl-1-cyklohexa… dar, welches unter Isomerisation gebildet wird. Das von diesem Koh… wasserstoff mit Amylnitrit und konzentrierter Salpetersäure erhält… Nitrosat, $C_7H_{12}N_2O_4$, läßt sich beim Erwärmen mit Natriummeth… in zwei isomere Oxime, $C_7H_{10}:NOH$, verwandeln, welche, … Schwefelsäure erwärmt, ein und dasselbe Methylcyklohexenon lief… Letzteres geht, mit Natrium und Alkohol reduziert, in Methyl-1-cyk… hexanol-2 über, woraus schließlich das Methyl-1-cyklohexano… entsteht.

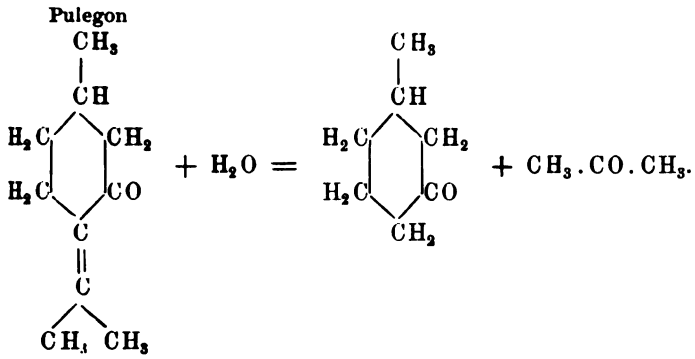
Diese interessante Isomerisation läßt sich durch folgende Form… veranschaulichen:



Methyl-1-cyklohexanon-3, $CH_3.C_6H_9O$, wurde zuerst … Wallach[1]) durch Erhitzen von Pulegon mit wasserfreier Ameisens… am Rückflußkühler oder mit Wasser im Autoklaven auf 250° erhal…

[1]) Ann. Chem. Pharm. 289, 337 (1896).

[illegible] Zelinsky[1]) erfolgt die Spaltung leichter beim Eintragen von [illegible]legon (50 g) in eine noch heiße Mischung von konzentrierter Schwefel-[illegible]re (50 g) und wenig Wasser (10 g), und Verdünnen der Mischung [illegible] Wasser nach höchstens einer Minute. Die Reaktion findet statt [illegible]h der Gleichung:



Das erhaltene Methylcyklohexanon ist, wie das natürlich vorkommende Ausgangsmaterial, optisch aktiv und stellt die d-Form dar, welche einer der beiden möglichen Spiegelbildisomeren (O = XX; CH_3 = Y):

$$1.\ \frac{X\ Y}{X}; \qquad 2.\ \frac{Y\ X}{X}$$

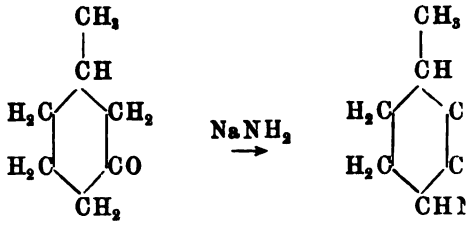
entspricht. Es siedet bei 168 bis 169° und hat das spez. Gewicht $D_4^{18} = 0{,}9111$; $[\alpha]_D = +\ 12{,}50$ (Zelinsky). Das Oxim, C_7H_{12} : NOH, schmilzt bei 42 bis 43°, das Semicarbazon bei 180 bis 181°.

Das Oxim liefert, wie Wallach[2]) fand, zwei Benzoylderivate, C_7H_{12}:NO.CO.C_6H_5, welche bei 96 bis 97° bzw. 82 bis 83° schmelzen und aktiv sind. Die Isomerie desselben ist stereochemischer Art und beruht auf einer syn- bzw. anti-Stellung der Gruppe —O.CO.C_6H_5 zur doppelten Oximbindung, im Sinne der Hantzsch-Wernerschen Anschauung. Mittels Chlor- oder Bromwasserstoff lassen sich, in Analogie mit dem Cyklohexan, zwei Moleküle des Methylcyklohexanons zu einem Bis-methylcyklohexen-methylcyklohexanon, $C_{14}H_{22}O$, unter Wasserabspaltung kondensieren (Wallach[3]).

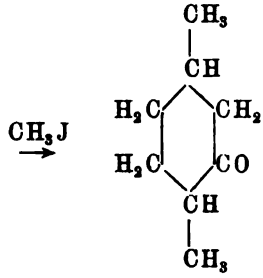
Mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat kondensiert sich das Methylcyklohexanon sowohl zu einer Monobenzalverbindung, C_7H_{12}:CH.C_6H_5 (Schmelzp. 59°), wie auch zu einer Dibenzalverbindung, $C_7H_{10}(:CH.C_6H_5)_2$. Letztere ist intensiv gelb gefärbt und schmilzt bei 126 bis 128°. Durch Einwirkung von Natriumamid ent-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1532 (1897). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 332, 337 (1904). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1595, 2955 (1896); Chem. Centralbl. 1897, I, 322.

steht eine Natriumverbindung, woraus vermittelst A
-bromiden 4-Alkylverbindungen erhalten werden (Hal



Dimethyl-1, 4-cyklohexanon-3



Da diese Ketone durch Reduktion in die entsprechenden
übergehen, ist dadurch eine allgemeine Metho
stellung sowohl 4-homologer Ketone wie auch
Alkohole der Cyklohexanolreihe geschaffen.

Die racemische Form des Methyl-1-cyklohex
steht durch trockene Destillation des Calciumsalzes
pimelinsäure (Einhorn[2]), sowie aus dem entsprechende
hexanol durch Oxydation (Knoevenagel und Tübben
bei 169 bis 170° und besitzt das spez. Gew. $D^{19,3}_{4}$ =
Semicarbazon schmilzt bei 180 bis 181°, die Dibenza
bei 121 bis 122° (Einhorn). Es sind, wie wir bei
unbeträchtliche Verschiedenheiten zwischen den von E
Knoevenagel ermittelten physikalischen Konstanten vo

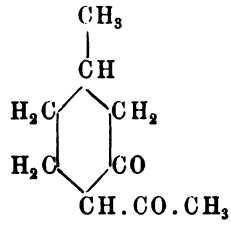
Bei der Oxydation mit Salpetersäure (1,40) ents
einander α- und β-Methyladipinsäure[4]).

Unter den Derivaten des Methyl-1-cyklohexanons-3
kurz erwähnt.

---

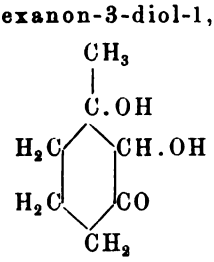
[1]) Compt. rend. **140**, 127 (1905). — [2]) Ann. Chem. P
(1897). — [3]) Ibid. **297**, 154 (1897); Sabatier und Mailhe
140, 350 (1905). — [4]) Markownikow, Ber. d. deutsch
1908 (1900); Chem. Centralbl. **1903**, II, 287, 289; vgl. dageg
u. Tétry. Bull. soc. chim. [3] **25**, 441 (1901); Speransky, C
1902, I, 1221.

Aceto-4-methyl-1-cyklohexanon, eine ölige Verbindung (Siedepunkt 122° bei 14 mm), entsteht durch Kondensation von Methylcyklohexanon und Essigester vermittelst Natrium (Leser[1]), und hat die Konstitution:



Das Oxaminooxim des Methyl-1-cyklohexanons wurde von Harries[2]) durch Einwirkung von zwei Molekülen Hydroxylamin auf Methyl-1-cyklohexenon-3 (vgl. S. 405) erhalten. Es kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser in vierseitigen Prismen, welche bei 83 bis 84° schmelzen.

Methyl-1-cyklohexanon-3-diol-1, 2 von der Konstitution



entsteht durch vorsichtige Oxydation des Methyl-1-cyklohexen-1-ons-3, sowie des in Aceton gelösten Dihydrotoluols in Acetonlösung mit Permanganat. Es bildet dicke, schiefe Würfel, welche bei 52° schmelzen, und reduziert Silbernitrat und Fehlingsche Lösung in der Kälte. Das **Phenylhydrazon**, $C_7H_{12}O_2:N_2H.C_6H_5$, schmilzt nach vorherigem Sintern bei 143° (Harries[3]), das Osazon, $C_{19}H_{20}N_4$, bildet goldgelbe, bei 128° schmelzende Blätter.

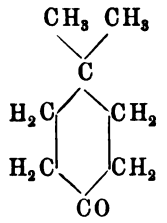
Methyl-1-cyklohexanon-4, $CH_3.C_6H_9O$, wurde von Einhorn[4]) aus der γ-Methylpimelinsäure nach der allgemeinen Methode, sowie durch Oxydation des entsprechenden Alkohols[5]) erhalten. Es stellt ein farbloses, bei 169,5° siedendes Öl vom spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}9332$ dar. Sein Semicarbazon bildet aus Methylalkohol Prismen, welche bei 197° schmelzen.

Dimethylcyklohexanone. Wir beginnen wieder mit der Angabe der Konstitution für die bisher dargestellten Ketone dieses Typus:

---

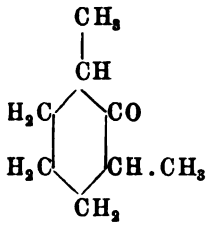
[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 370 (1900); 25, 196 (1901). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 1383 (1898); 34, 302 (1901). — [3]) Ibid. 35, 1167, 1176 (1902). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 295, 173 (1897). — [5]) Compt. rend. 140, 450 (1905).

Dimethyl-1, 1-cyklohexanon-4



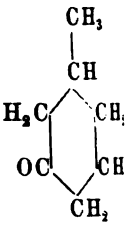
I.

Dimethyl-1, 3-cyklohexanon-2



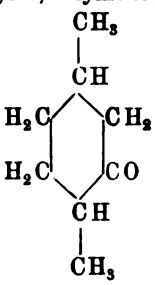
II.

Dimethyl-1, 3-c hexanon-5



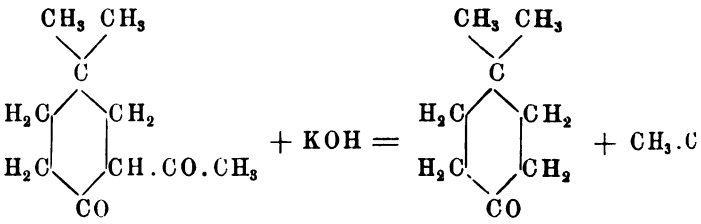
III.

Dimethyl-1, 4-cyklohexanon-3



IV.

Dimethyl-1, 1-cyklohexanon-4, $(CH_3)_2C_6H_8O$, erhielt L aus dem aus Acetylmethylheptenon durch Kondensation mit 8 Schwefelsäure entstehenden Dimethyl-1, 1-acetyl-3-cyklo non-4 durch Einwirkung von Kalilauge:



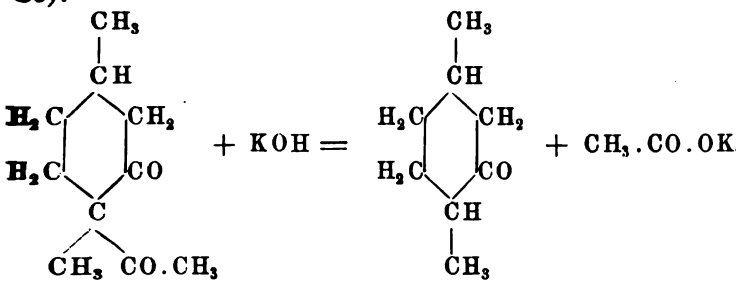
Es siedet bei 173 bis 174° und gibt ein Semicarbazon vom Sc punkt 198°.

Dimethyl-1, 3-cyklohexanon-2 (Formel II.), aus $\alpha\alpha$-Dim pimelinsäure [2]), siedet bei 174 bis 176°, sein Oxim zeigt den Sc punkt 119°.

Dimethyl-1, 3-cyklohexanon-5 (Formel III.), welches Oxydation des entsprechenden Cyklohexanols entsteht [3]), ist ein m artig riechendes Öl, welches bei 181 bis 182° siedet: $D_4^{17} = 0$

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 546 (1899). — [2]) Kipping, Chem. Ce 1895, I, 829; 1897, I, 33, 371; Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. G 780 (1895); 30, 1541 (1897). — [3]) Knoevenagel u. Garvey, Ann. Pharm. 297, 163 (1897).

Dimethyl-1, 4-cyklohexanon-3 (Formel IV.), wird durch [illegible]ung seiner 4-Acetylverbindung mit Alkalien erhalten[1]) (vergleiche [illegible]53):



ie nach der S. 652 erwähnten Methode von Haller. Dieses Di-hylcyklohexanon stellt ein pfefferminzartig riechendes Öl dar, welches 172 bis 174° siedet. Es hat ein spez. Gew. von $D^{18} = 0{,}9083$ ist optisch aktiv: $[\alpha]_D = 11{,}6$.

Außer den genannten sind mehrere höher methylierte Cyklohexa- bekannt (vgl. auch S. 652 und Haller[2]), unter denen folgende erwähnt werden mögen:

Trimethyl-1, 3, 3-cyklohexanon-5, Dihydroisacetopho-[3]); wasserhelle Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch, welche 188,5 bis 189,5° siedet. Spez. Gew. $D^{15}_4 = 0{,}8923$.

Trimethyl-1, 3, 3-cyklohexanon-6[4]). Siedepunkt 191°; D^{19} 0,902.

Trimethyl-1, 3, 4-cyklohexanon-2[5]). Siedepunkt 190 bis 191°; $= 0{,}9129$.

Trimethyl-1, 4, 4-cyklohexanon-3 oder Pulenon[6]). Siedepunkt 183°; $D^{21} = 0{,}8955$. Das Oxim schmilzt bei 96 bis 97°.

Trimethylcyklohexanon (aus Geraniolen[7]). Siedepunkt 191°; Gew. = 0,9.

Diäthyl-1, 3-cyklohexanon-2. Siedepunkt 205 bis 207°; D^{20}_0 = 0,9067[8]).

Mit den Trimethylcyklohexanonen isomer sind folgende Körper, welche die Ketogruppe in der Seitenkette enthalten:

Hexahydropropiophenon, $C_6H_{11}.CO.CH_2.CH_3$, wurde von Harvin[9]) aus Hexahydrobenzoylchlorid und Zinkäthyl erhalten und ist eine angenehm riechende Flüssigkeit dar, welche bei 195° siedet.

[1]) Leser, Bull. soc. chim. [3] 25, 196 (1901). — [2]) Compt. rend. 140, [illegible] (1905). — [3]) Knoevenagel und Tübben, Ann. Chem. Pharm. 297, [illegible] (1897); vgl. Wallach, ibid. 324, 112 (1902). — [4]) Wallach, ibid. [illegible] 97 (1902). — [5]) Zelinsky u. Reformatzky, Ber. d. deutsch. chem. [illegible] 28, 2945 (1895). — [6]) Wallach u. Kempe, Ann. Chem. Pharm. 329, [illegible] (1903); vgl. ibid. 289, 355 (1896); 300, 264 (1898). — [7]) Wallach u. [illegible]unert, Chem. Centralbl. 1902, I, 1295. — [8]) Zelinsky u. Rudewitsch, [illegible] d. deutsch. chem. Ges. 28, 1343 (1895). — [9]) Ibid. 30, 2864 (1897).

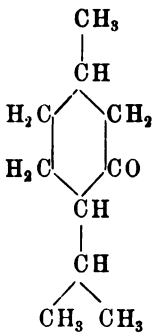
Mit Natriumbisulfit verbindet es sich nicht. Sein Oxim, C_9H schmilzt bei 72 bis 73°.

Methyl-1-acetyl-2-cyklohexan oder o-Methylhexahydrc phenon, $CH_3.C_6H_{10}.CO.CH_3$, entsteht aus dem Methyl-1-ace cyklohexancarbonsäureester-2, dem Einwirkungsprodukt von 1,5-D hexan auf Dinatriumacetessigester (Perkin jun. und Freer[1]) siedet bei 222° und zeigt das spez. Gew. $D_4^{18} = 0{,}9014$.

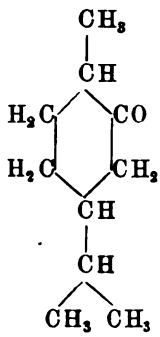
Menthanone, $C_{10}H_{18}O$.

Unter den höheren Homologen des Cyklohexanons sind fc zwei Ketone, welche mit den Terpenen und den Camphern zu nahe verwandt sind, von speziellem Interesse:

Gewöhnliches Menthon

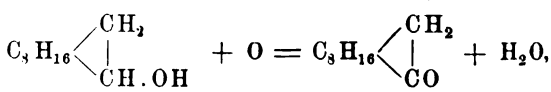


Carvomenthon



Gewöhnliches Menthon, p-Menthanon-3, $C_{10}H_{18}O$, zuerst von Moriya[2]) (1881) durch Oxydation von natürlichem M mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure im Rohr bei 120° erh das Produkt war inaktiv. Atkinson und Yoshida[3]) fanden wenn Menthol wiederholt mit Chromsäuremischung bei 135° beh wird, ein stark rechtsdrehendes Menthon entsteht; sie glaubten daß das Produkt von Moriya infolge eines Gehaltes von unveränd linksdrehendem Menthol inaktiv gewesen sei. Die ausführlichen U suchungen E. Beckmanns[4]) (1889) ergaben aber nicht nur bequeme Darstellung für das Menthon von Menthol ausgehend:

Menthol Menthon



[1]) Journ. Chem. Soc. **53**, 214 (1888). — [2]) Ibid. **39**, 77 (1881 [3]) Ibid. **41**, 50 (1882). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **250**, 325 (1889); B mann u. Mehrländer, ibid. **289**, 362 (1896); Journ. prakt. Chem. [2 14 (1897).

ndern führten auch zur Entdeckung zweier aktiver Menthone, welche t einer Leichtigkeit ineinander übergeführt werden, die früher nur den stereomeren Stickstoffderivaten beobachtet worden war.

Wie schon S. 351 hervorgehoben, lassen sich für das Menthon vier ive Formen voraussehen, welche paarweise zusammengehören. Unter wendung der gewöhnlichen Symbole (S. 347) lassen sie sich durch ende Formelbilder veranschaulichen (X = CH_3; Y = C_3H_7; ZZ O; der vertikale Strich bedeutet, daß die Ketongruppe unsymmetrisch den beiden symmetrisch gelegenen Substituenten CH_3 und C_3H_7 steht):

$$1.\ \frac{X\ ZY}{\ Z}\ ;\quad 2.\ \frac{YZ|X}{Z|}\ ;\qquad 3.\ \frac{X|Z}{|ZY}\ ;\quad 4.\ \frac{Z|X}{YZ|}\ .$$

den Formen 1. und 2. befinden sich Methyl und Isopropyl in der Stellung, in 3. und 4. in der trans-Stellung zur Ringebene.

Obwohl Beckmanns links- und rechts-Menthon in den physikalischen Eigenschaften einander ziemlich gleich sind:

	Siedepunkt Grad	Spezifisches Gewicht
aks-Menthon	208	0,894
echts-Menthon	208	0,900

d sogar ein fast gleich großes, entgegengesetztes Drehungsvermögen itzen, so sind sie jedoch nicht optische Antipoden. Dies ergibt h aus folgender Zusammenstellung der Daten für ihre Oxime, H_{18}:NOH:

Links-Menthonoxim:	Rechts-Menthonoxim:
Fest: Schmp. 59°	Flüssig:
$[\alpha]_D$ = — 40,75 bis — 42,51	$[\alpha]_D$ = — 4,85 bis — 6,67
drochlorid: Schmp. 118 bis 119°	Hydrochlorid: Schmp. 95 bis 100°
„ $[\alpha]_D$ = — 61,16.	„ $[\alpha]_D$ = — 24,83.

Folglich ist das eine Menthon eine cis-, das andere eine transbindung, oder wenn dem einen z. B. die Konfiguration 1. zukommt, hat das andere die Konfiguration 3. oder 4. In bezug auf die verchiedene geometrische Konfiguration bezeichnen wir das links-Menthon Beckmann als l-Menthon, das rechts-Menthon als d-Isothon. Doch stellt letzteres keine ganz einheitliche Verbindung, lern eine Mischung von ersterem mit dem in reinem Zustande noch t isolierten d-Isomenthon dar (vgl. S. 659).

Menthon, ob als l-Menthon oder d-Isomenthon, bleibt wegen der ten Umwandlungsfähigkeit der beiden Formen ineinander unent-

schieden, kommt auch natürlich vor. Es ist von Power zu 12,3 Proz. in amerikanischem, von Andres und A russischem Pfefferminzöl aufgefunden worden. Nach K Bachtschiew[3]) kommt es ferner in dem ätherischen (blätter (von *Barosma betulina* und *serratifolia*) vor.

l-Menthon wurde von Beckmann nach folgen erhalten:

In eine Lösung von 60 g (1 Mol.) Kaliumbichrom (2,5 Mol.) konzentrierter Schwefelsäure in 300 g Wasse etwa 30° erwärmt ist, werden auf einmal 45 g kristallis eingeführt. Dieses färbt sich infolge der Bildung einer Chr sofort oberflächlich tiefschwarz. Schüttelt man nunmehr nimmt die Flüssigkeit eine tief dunkelbraune Farbe an, freiwillig erwärmt. Unter vorübergehendem Erweichen thol vollkommen in eine kleinkristallinische, schwarze Chr über. Erst wenn die Temperatur über 53° steigt, was ohne Wärmezufuhr von außen nach etwa 30 Min. erreic schüttelt sich plötzlich die Chromverbindung zu einer b die unter Abscheidung von Menthon zerfließt. Arbeitet m so ist durch Kühlung dafür zu sorgen, daß die Tempera 55° steigt. Die nach dem Erkalten verbleibende, dunke schicht wird in wenig Äther aufgenommen und zur En Chromverbindungen successive mit Wasser und Natronlau Das Menthon wird in Partien von 10 bis 20 g rasch mit destilliert, nach dem Abheben mit Natriumsulfat getrockn fiziert.

Das l-Menthon ist eine leicht bewegliche Flüssigkei Pfefferminzgeruch und bitterem, aber, vom Menthol abwe kühlendem Geschmack. Es erstarrt auch im Kältegemisch aus dem Semicarbazon (Schmelzp. 184°) regeneriert siedet bei 208° und hat das spez. Gewicht 0,894[4]). Da Menthol von Beckmann dargestellte l-Menthon zeig Drehungsvermögen, welches von $[\alpha]_D$ — 24,78° bis $[\alpha]_D$ = variierte. Durch Einwirkung von Natriumamid entsteht verbindung des Menthons (Haller[5]):

$$C_8H_{16}\begin{cases}CH_2\\ |\\ CO\end{cases} + NaNH_2 = C_8H_{16}\begin{cases}CHNa\\ |\\ CO\end{cases} + N$$

Die Invertierung des l-Menthons zu d-Isomenthc findet nach Beckmann schon beim Aufbewahren, schne

[1]) Arch. f. Pharm. 232, 639 (1892); Ber. d. deutsch. ch Ref. 610 (1895). — [2]) Ibid. 25, 617 (1892). — [3]) Journ. prakt. C 49 (1901). — [4]) Wallach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 19 [5]) Compt. rend. 138, 1139 (1904); 140, 127 (1905).

ung von verdünnter Schwefelsäure statt und ist von der Tempera-
Zeit und Konzentration der Säure abhängig. Trockener Chlorwasser-
, Essigsäure, heiße Natronlauge, kaltes Natriumalkoholat und sogar
ndes Wasser bewirken dieselbe auch. Dies ist sehr bemerkenswert,
sterische Umlagerungen in der alicyklischen Reihe an einem Kohlen-
stom sonst nur in der Nähe von Carboxylgruppen bei erhöhter
peratur oder bei der Substitution mit Halogenen an demselben
finden. Auch die entgegengesetzte Umwandlung von d-Isomenthon
-Menthon ist durchführbar. Der Angriff findet wohl an dem
Isopropylgruppe tragenden Kohlenstoffatom statt und beruht
rscheinlich auf der Nachbarschaft der Ketogruppe, welche enolisiert
len kann (Kipping), wodurch die gegenseitige Umwandlung der
en geometrischen Isomeren möglich wird. Interessant ist, daß,
rend stärker konzentrierte Schwefelsäure (10 Tle. Säure auf 1 Tl.
ser) eine vollständigere Verwandlung von l-Menthon in d-Isomenthon
irkt, bei verdünnter Schwefelsäure früher ein Gleichgewichtszustand
itt, welcher bei einer Rechtsdrehung von etwa + 8° erreicht ist.
denselben Betrag der Rotation, welcher einem bestimmten Mischungs-
ältnis der Komponenten entspricht, sinkt nun auch schließlich die
tsdrehung des d-Isomenthons, wenn es mit demselben Agens be-
delt wird. Zahlenmäßige Bestimmungen über die Beziehungen
chen Zeit, Temperatur, Konzentration usw. liegen bisher nicht vor,
spruchen aber für das Studium der Dynamik der stereomeren
andlungen überhaupt ein nicht unerhebliches Interesse, besonders
ie so leicht und sogar bei gewöhnlicher Temperatur verfolgt werden
nen.

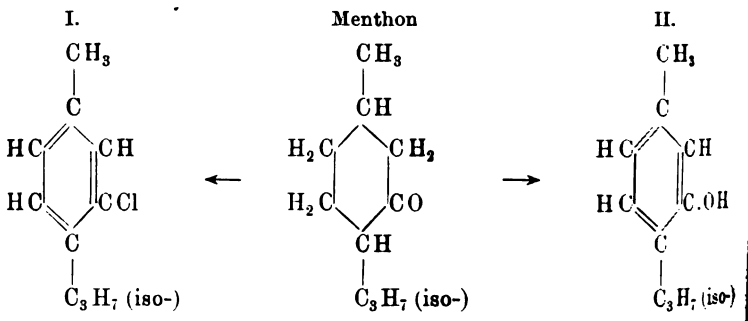
Das d-Isomenthon, d-Menthon Beckmanns, stellt, was z. B. der öligen Beschaffenheit seines Oxims, sowie daraus hervorgeht, es gelingt, aus diesem reines l-Menthonoxim zu isolieren, keine nitliche Verbindung, sondern ein Gemisch von wenig l-Menthon mit noch unbekannten d-Isomenthon dar. Zur Darstellung des d-Isomenthons setzte Beckmann zu dem in einer Kältemischung gefrorenen enge von 10 Tln. konzentrierter Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser s. l-Menthon, welches sich in der langsam schmelzenden Säure all-ich zu einer gelblichen Flüssigkeit auflöste. Nach vollständigem auen erhöht man die Temperatur vorsichtig auf etwa 30° und gießt sam auf viel Eis. Ehe noch alles Eis geschmolzen ist, wird das thon in Äther aufgenommen, mit Soda gewaschen, mit Wasserdampf h übergetrieben und mit Natriumsulfat getrocknet. Es siedet bei und hat das spez. Gew. 0,9.

Durch Reduktion des Pulegonhydrobromids erhielten Beckmann Pleißner[1]) ein Menthon, welches, mit Natrium und Alkohol

[1]) Ann. Chem. Pharm. **262**, 21 (1891).

behandelt, das gewöhnliche l-Menthol lieferte (vgl. S. 628). Jenes Menthon wurde von Martine einer genauen Untersuchung unterzogen[1]) und von ihm als P-Menthon bezeichnet. Es siedet unter 16 mm Druck bei 94 bis 95°; $D^{14} = 0{,}9178$; $[\alpha]_D = -22{,}29$. Es zeigte sich mit dem l-Menthon nicht völlig identisch, indem mehrere Derivate desselben Verschiedenheiten aufwiesen. Sein Oxim schmilzt z. B. bei 88 bis 89° (das Oxim des l-Menthons schmilzt nach Martine bei 60 bis 61°, vgl. S. 657). Dagegen waren die Derivate des aus P-Menthon erhaltenen Menthylamins mit denen aus l-Menthon identisch. Die Isomerieart bei dem letzteren im Vergleich mit P-Menthon blieb unaufgeklärt.

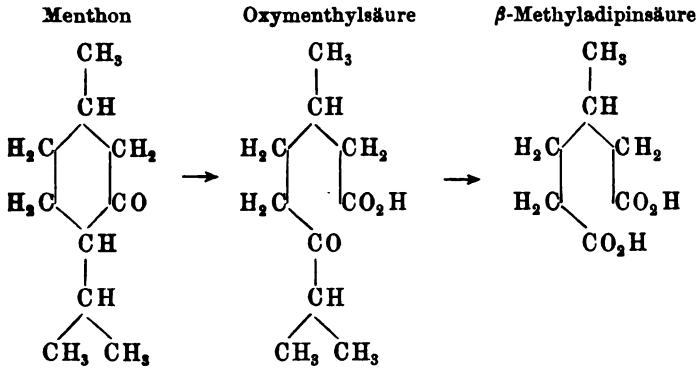
Die Konstitution bzw. Synthese des Menthons und die Umwandlungen desselben. Der Übergang des Menthons in Derivate des p-Cymols deutet schon auf seine Natur als Cyklohexanderivat hin. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid[2]) gibt es nämlich Dichlortetrahydrocymol, welches, mit Brom und Chinolin successive behandelt, m-Chlorcymol (I.) liefert (Jünger und Klages[3]). Desgleichen wird es durch Bromieren in Chloroformlösung in ein festes (wahrscheinlich 1,4-) Dibrommenthon verwandelt, woraus durch Erhitzen mit Chinolin Thymol (II.) erhalten wird (Beckmann und Eichelberg[4]); außerdem geht es bei erschöpfendem Bromieren in Tetrabromthymol und, nach Reduktion dieser Verbindung, in Thymol über (v. Baeyer und Seuffert[5]):



Da das Menthon ferner nach Manasse und Rupe[6]) durch Kaliumpermanganat zu β-Methyladipinsäure oxydiert wird, wobei eine aliphatische Ketonsäure, die Oxymenthylsäure[7]), als Zwischenprodukt entsteht:

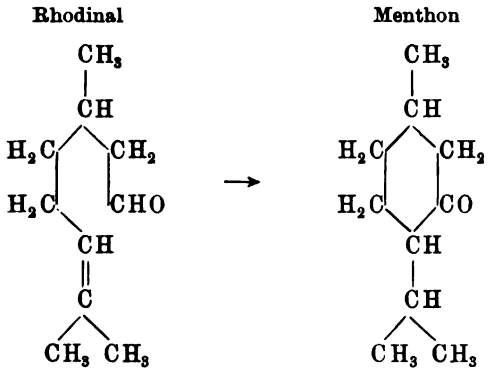
---

[1]) Ann. chim. phys. [8] 3, 49 (1904); Chem. Centralbl. 1904, II, 1064. — [2]) Berkenheim, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 694 (1892). — [3]) Ibid. 29, 314 (1896). — [4]) Ibid. 29, 418 (1896). — [5]) Ibid. 34, 42 (1901). — [6]) Ibid. 27, 1820 (1894); vgl. Markownikow, Chem. Centralbl. 1903, II, 288. — [7]) Arth, Ann. chim. phys. [6] 7, 433 (1886); Beckmann und Mehrländer, Ann. Chem. Pharm. 289, 367 (1896).



t in dem Menthon einerseits der hydrierte Sechsring, andererseits Hydrocymolskelett und die benachbarte Stellung der Ketogruppe Isopropyl vorhanden, mithin ist seine oben angegebene Konstitu- vollständig bewiesen worden.

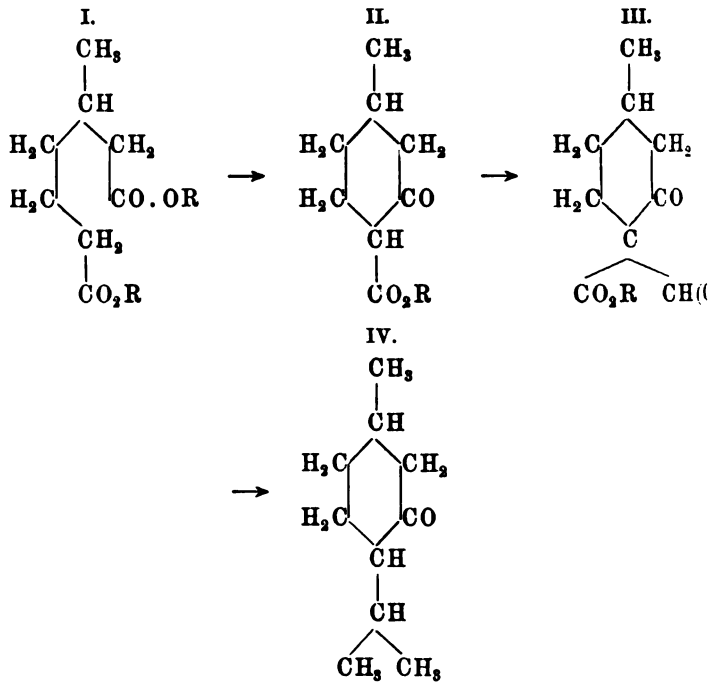
Menthon entsteht synthetisch aus l-Rhodinal, und zwar durch ndlung des Oxims desselben mit Essigsäureanhydrid (Barbier und reault [1]):



Die vollständige Synthese des Menthons, welches dabei natürlich v erhalten wurde, bewirkten Einhorn und Klages [2]) in folgender . Aus dem vermittelst Natriumäthylat aus β-Methylpimelinsäure- (I.) entstehenden Methyl-1-cyklohexanon-3-carbonsäureester-4 (II.) ich die Isopropylgruppe in die Stellung 4. vermittelst Isopropyl- und Natriumäthylat einführen. Der entstandene Ester (III.) ergab Verseifung und Kohlendioxydabspaltung ein Keton (IV.):

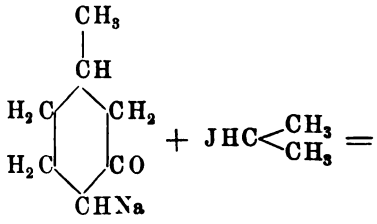
---

[1]) Compt. rend. 122, 737 (1896); Bouveault, Bull. soc. chim. [3] 23, 1900). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 3793 (1901).

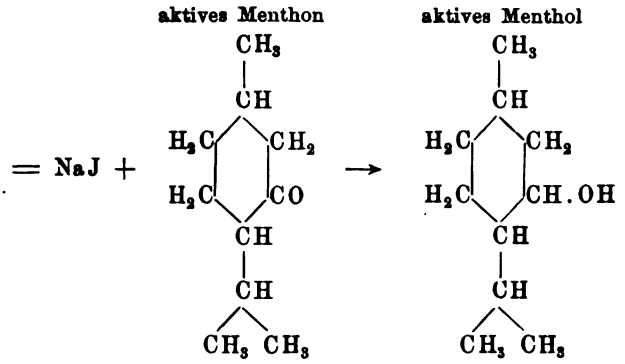


welches inaktives Menthon darstellt. Es ist ein bei 204 bis siedendes, intensiv nach Pfefferminze riechendes Öl vom spez. 0,8969. Das Oxim schmilzt dei 78 bis 80° und kristallisiert in N Ein von Urban und Kremers[1]) durch Reduktion von Nitrosome erhaltenes inaktives Menthon siedet ebenfalls bei 204 bis 206°, b das spez. Gew. 0,9071 und liefert ein ebenso in Nadeln kristallisier Oxim vom Schmelzp. 82°.

Eine vollständige Synthese des aktiven Menthons, welche die des aktiven Menthols einschließt, bewirkten Haller und Mart nach der S. 652 erwähnten Methode durch Einwirkung von Isopr jodid auf die Natriumverbindung des aktiven Methyl-1-cyklohexano

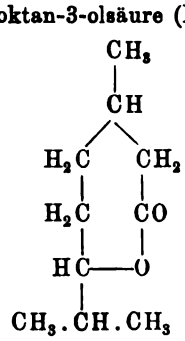


[1]) Americ. chem. Journ. 16, 395 (1894); Chem. Centralbl. 189 239. — [2]) Compt. rend. 140, 130 (1905).



Sowohl das erhaltene Menthon wie das Menthol glichen in jeder Hinsicht den natürlich vorkommenden Verbindungen.

Der Übergang des Menthonoxims in das Isoxim, welches ein Lactam einer aliphatischen Aminosäure darstellt, sowie in Menthonitril wurde schon im allgemeinen Teil, S. 245 und 248, berührt. Bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat (Caros Reagenz) entsteht das ε-Lacton der 2, 6-Dimethyloktan-3-olsäure (Baeyer und Villiger[1]):



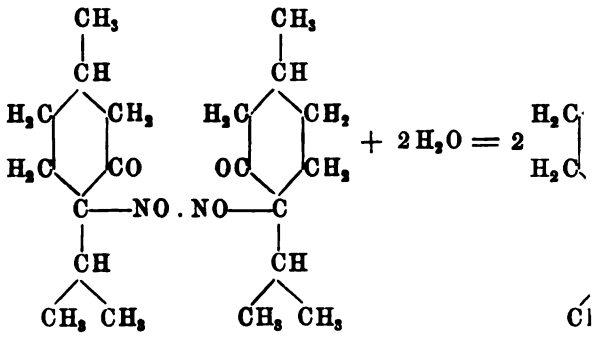
Dasselbe Keton, welches bei 128 bis 130° (Druck 17 mm) siedet und bei 8 bis 10° schmilzt, entsteht auch durch Destillation der aus der Oxymenthylsäure (S. 661) durch Reduktion erhaltenen freien 2, 6-Dimethyloktan-3-olsäure, und wird von Alkalien wieder zu dieser hydrolysiert[2]).

Bei der Einwirkung von Amylnitrit und konzentrierter Salzsäure, oder besser Acetylchlorid auf gut gekühltes Menthon, entstehen nebeneinander Bisnitrosomenthon und Menthoximsäure, das Oxim der oben erwähnten Oxymenthylsäure (v. Baeyer und Manasse[3]); die letztere ist ein Produkt der hydrolytischen Spaltung des ersteren:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 3625 (1899). — [2]) v. Baeyer und Seuffert, ibid. 32, 3620 (1899). — [3]) Ibid. 27, 1912 (1894); v. Baeyer, ibid. 28, 652, 1586 (1895).

Bisnitrosomenthon Mentl

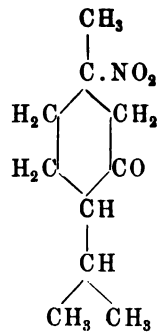


Das Bisnitrosomenthon, $C_{20}H_{34}N_2O_4$, welches g 112,5° schmelzende Nadeln bildet, erleidet durch alkoholis eine Spaltung in das ölige 4-Chlormenthon und die bisnitrosylsäure:

$$(C_{10}H_{17}O.NO)_2 + HCl = C_{10}H_{17}ClO + C_{10}H_{17}(N$$

Die Menthoximsäure, welche zuerst durch Oxi Oxymenthylsäure erhalten wurde[1]), schmilzt bei 103°[2]).

Menthon läßt sich nach M. Konowalow[3]) unter Anv dünnter Salpetersäure (1,075) in offenem Gefäße nitrierer stehende Nitro-1-menthon, $C_{10}H_{17}(NO_2)O$, hat die Kons

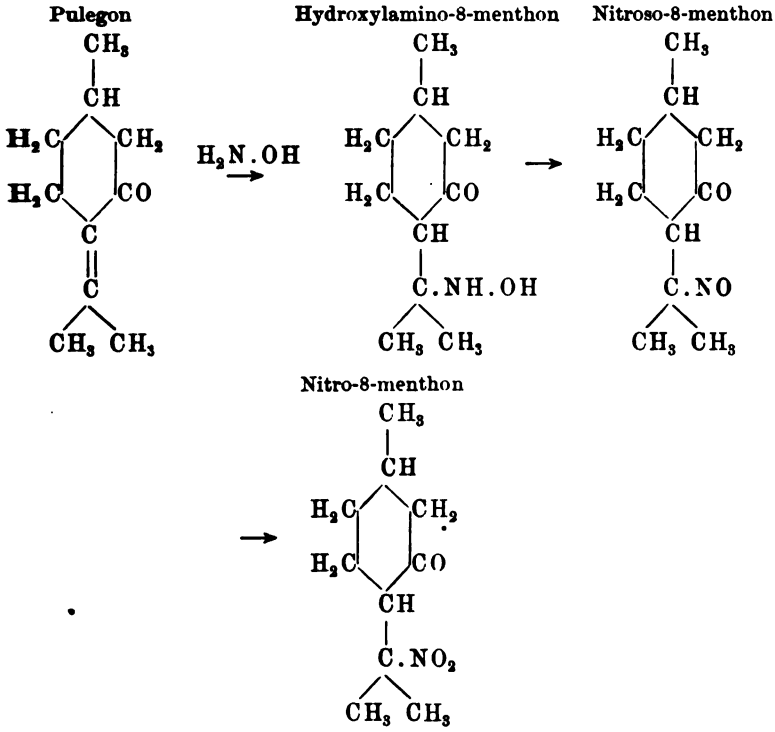


und ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche 140° (Druck 15 mm) siedet. Bei der Reduktion geht es in menthon über, eine bei 235 bis 237° siedende Flüssigkeit.

Durch gelinde Oxydation des sogenannten Pulegon(Hydroxylamino-8-menthons[4]) (lange, bei 157° schmelze

[1]) Beckmann u. Mehrländer, Ann. Chem. Pharm. 289 — [2]) v. Baeyer u. Oehler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, [3]) Compt. rend. 121, 652 (1895); Konowalow und Ischew deutsch. chem. Ges. 31, 1478 (1898). — [4]) Beckmann un Ann. Chem. Pharm. 262, 1 (1891).

$[\alpha]_D$ = — 83,44), welches durch Anlagerung von Hydroxylamin an Pulegon entsteht, erhielten Harries und Roeder[1]) mit Chromsäure-Mischung Nitroso-8-menthon, bei der stärkeren Einwirkung der Salpetersäure (1,16) Nitro-8-menthon:



Wie andere wahre Nitrosoverbindungen ist das Nitrosomenthon in festem Zustande ein farbloser Körper. Es schmilzt bei 96° zu einer blauen Flüssigkeit und ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich.

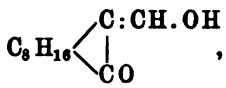
Nitro-8-menthon, $C_{10}H_{17}(NO_2)O$, bildet weiße, bei 80° schmelzende, leicht lösliche Nadeln.

Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure geht Hydroxylamino-8-menthon in Amino-8-menthon, $C_{10}H_{17}(NH_2)O$, über[2]), eine Flüssigkeit von aminartigem Geruch und bitterem Geschmack, dessen Benzoylderivat, $C_{10}H_{17}(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)O$, bei 100,5 bis 101° schmilzt.

Als Keton mit benachbarter CH_2-Gruppe bildet Menthon eine 3-Oxymethylenverbindung.

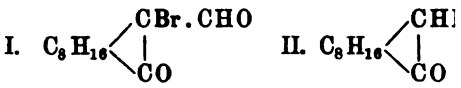
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3364 (1899). — [2]) Beckmann und Pleißner, Ann. Chem. Pharm. **262**, 1 (1891).



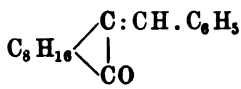
welche flüssig ist und bei 121° (Druck 12 bis 13 mm) s

Durch Einwirkung von Brom (1 Mol.) auf die m mit 1 Mol. Natronlauge alkalisierte Lösung des Körper formylmenthon (I.); in Gegenwart von 3 Mol. N Brom-2-menthon (II.) gebildet (Brühl[2]):



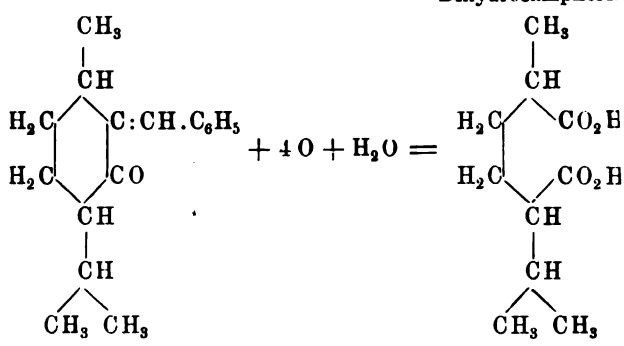
Die beiden Verbindungen sind ölig.

Mit Benzaldehyd entsteht Benzal-2-menthon (



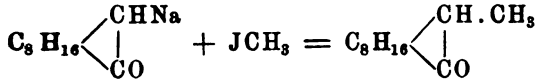
ein dickes, bei 188 bis 189° (Druck 12 mm) siedendes leicht mit Chlorwasserstoff verbindet. Das Öl besteht aus zwei stereomeren festen Benzalmenthonen, welche schmelzen. Das höher schmelzende, welches in größ steht, geht bei der Oxydation in die sogenannte Dih säure, $C_{10}H_{18}O_4$, über, eine α-Methyl-α'-isopropyladi von Croßley und Perkin[5]) beim Schmelzen von Ca Kaliumhydroxyd dargestellt wurde und deren Konsti bewiesen wurde, daß sie aus Benzalmenthon in folge stehen muß:

Dihydrocampher



[1]) Ann. Chem. Pharm. **281**, 394 (1894); vgl. Farbw. M u. Brüning, Chem. Centralbl. **1901**, II, 196; **1902**, I, 385. deutsch. chem. Ges. **37**, 2176 (1904). — [3]) Ibid. **29**, 1599; An **305**, 261 (1899); Haller, Compt. rend. **130**, 688 (1900); Mar 41 (1901). — [4]) Ibid. **133**, 41 (1901); **134**, 1437 (1902); Ann. **3**, 49 (1904). — [5]) Journ. Chem. Soc. **73**, 1 (1898).

Homologe des Menthons entstehen nach Haller[1]) durch Einwirkung von Alkylbromiden bzw. -jodiden auf das vermittelst Natrium dargestellte Mentholnatrium (S. 658), z. B.:

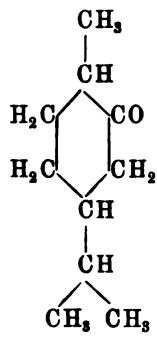


Bei Einwirkung von Aldehyden werden Alkylidenmenthone gebildet. Von den aus l-Menthon ($[\alpha]_D = -26{,}18$) dargestellten Alkylmenthonen seien erwähnt:

	Siedepunkt Grad	Druck mm	$[\alpha]_D$
Äthylmenthon, $C_{10}H_{17}(CH_3)O$ . .	96—97	13	+ 20,18
Äthylmenthon, $C_{10}H_{17}(C_2H_5)O$ . .	101—102	13	+ 38,0
Propylmenthon, $C_{10}H_{17}(C_3H_7)O$.	128—132	19	+ 39,20
Butylmenthon, $C_{10}H_{17}(C_4H_9)O$	124—128	10	+ 45,0
Amylmenthon, $C_{10}H_{17}(C_5H_{11})O$	138—143	10	+ 31,48
Phenylmenthon, $C_{10}H_{17}(C_6H_5)O$ . .	134—137	20	+ 25,42

p-Menthanon-2, $C_{10}H_{18}O$, das zweite mögliche Strukturisomere des Menthons (S. 656), geht unter den Namen **Carvomenthon** bzw. **Dihydrocarvon**. Wir verdanken unsere Kenntnisse darüber v. Baeyer[2]) und Wallach[3]), welche es fast gleichzeitig entdeckten. In der Natur ist es bisher nicht aufgefunden worden.

Seiner Struktur nach



existiert Carvomenthon in vier optisch isomeren Modifikationen auf-, welche sich durch dieselben schematischen Formeln (S. 657) wie Menthone veranschaulichen lassen. Von diesen Modifikationen

---

Compt. rend. **138**, 1139 (1904); vgl. **140**, 127 (1905). — [2]) Ber. d. chem. Ges. **26**, 822 (1893); ibid. **28**, 1588 (1895); v. Baeyer und Piccard, ibid. **29**, 27 (1896). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **277**, 133 (1893); **286**, 107 (1895); **305**, 266 (1899); **312**, 302 (1900); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1961 (1895).

sind zwei aktive Spiegelbildisomere und die zugehörige racemisch bindung dargestellt worden, wie aus den unten angeführten Bildungs hervorgeht. Am leichtesten werden sie durch Oxydation der zugeh sekundären Alkohole, der Carvomenthole, vermittelst Chromsäur gestellt, und zwar wandte v. Baeyer die Beckmannsche Mis Wallach Chromsäure und Essigsäure an.

Der besseren Übersicht wegen seien hier die verschieden aktionsreihen angeführt, welche aus den natürlich vorkomm Körpern zu Carvomenthol und ferner zu Carvomenthon führen. wurde 1. von Baeyer das Carvon, 2. von Wallach Terpineol (35°), 3. von Semmler[1]) und Wallach Carvotanaceton und Wallach und Herbich[2]) Phellandren als Ausgangsmaterial ange

1. Carvon → Dihydrocarveol → Hydrojodid des Dihydrocarveolacetats → Carvo
$C_{10}H_{14}O \rightarrow C_{10}H_{17}.OH \rightarrow C_{10}H_{18}J(O.C_2H_3O) \rightarrow C_{10}H$
→ Carvomenthon $C_{10}H_{18}O$

2. Terpineol → Trioxyhexahydrocymol → Carvenon → Carvon
$C_{10}H_{17}.OH \rightarrow C_{10}H_{17}(OH)_3 \rightarrow C_{10}H_{16}O \rightarrow C_{10}H_1$
→ Carvomenthon $C_{10}H_{18}O$

3. Thujon → Carvotanaceton → Carvomenthol → Carvon
$C_{10}H_{16}O \rightarrow C_{10}H_{16}O \rightarrow C_{10}H_{19}.OH \rightarrow C_{10}$

4. Phellandren → Phellandrennitrosit → Carvomenthon
$C_{10}H_{16} \rightarrow (C_{10}H_{16}N_2O_3)_2 \rightarrow C_{10}H_{18}O$

Die Reaktionsreihen 2. und 3. führen zum inaktiven Carvom 1. und 4. zu den aktiven Komponenten, und zwar lassen sich die optisch aktiven Formen nach der Reihe 4. erhalten.

Das Carvomenthon ist ein Öl, welches bei 220 bis 221° sied das spez. Gew. $D^{20} = 0{,}904$ zeigt (Wallach). Der Geruch e mehr an Carvon als an Menthon.

Während die Eigenschaften der flüssigen inaktiven und a Formen weniger voneinander abweichen, zeigt sich ein deutlicher schied in den Schmelzpunkten der Oxime und Semicarbazone:

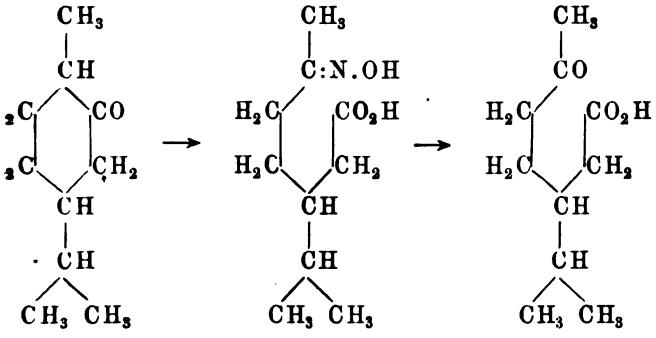
Das Oxim des racemischen Carvomenthons schmilzt bei 10 Oxime der aktiven Carvomenthone bei 97 bis 99°; letztere zeig entgegengesetzte Drehungsvermögen wie das Phellandren, wors sich herleiten.

Aus dem inaktiven Carvomenthon leiten sich zwei Semi azone her, von denen die α-Verbindung bei 174°, die β-Verbi

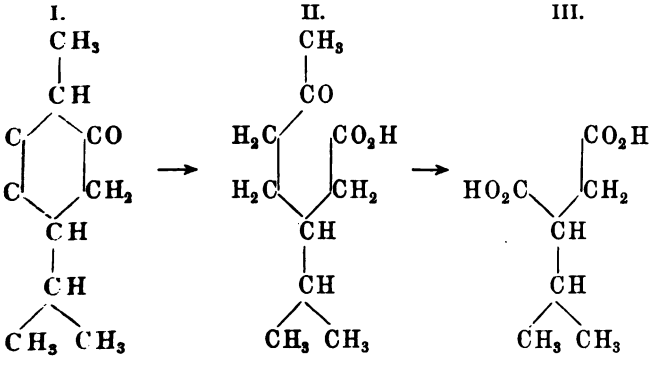
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 895 (1904). — [2]) Wallac Herbig, Ann. Chem. Pharm. 287, 377 (1895).

f bei 135 bis 140° schmilzt. Von den aktiven Modifikationen ein einziges Semicarbazon vom Schmelzp. 185 bis 187° erworden (Wallach). v. Baeyer gibt doch für das Semicarbazon Carvon erhaltenen Carvomenthons den Schmelzp. 194 bis 195° an.

e Konstitution des Carvomenthons wurde, außer durch seine aus Carvon, in ähnlicher Weise wie bei dem Menthon bewiesen yer und Oehler[1]). Bei der Einwirkung von Amylnitrit und re entstehen gleichzeitig Bis-1-nitrosocarvomenthon, $C_{10}H_{17}O$ $C_{10}H_{17}O$, und das Oxim der der Oxymenthylsäure (S. 663) entnden Isopropyl-5-heptanon-2-säure-7; bei der Bildung des n findet eine Aufspaltung des Sechsringes statt:



e aus dem Oxim durch Hydrolyse entstehende Ketonsäure (II) irekt aus Carvomenthon (I.) bei vorsichtiger Oxydation mit permanganat gebildet. Sie geht bei weiterer Oxydation in Isoernsteinsäure (III.) über, welche auch aus Carvomenthon mit ermanganat erhalten wird:



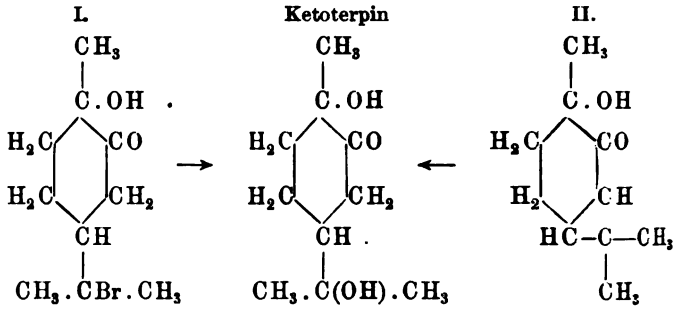
Bis-nitrosocarvomenthon erleidet ferner durch alkoholische eine ähnliche Spaltung wie die entsprechende Verbindung des

er. d. deutsch. chem. Ges. 29, 30 (1896).

Menthons (S. 664). Hier treten Carvomenthonbisnitrosylsäure Chlor-1-carvomenthon auf:

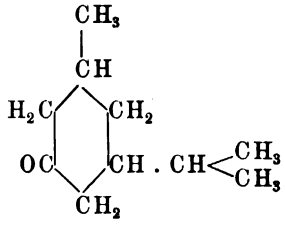
$$C_{10}H_{17}O.N_2O_2.C_{10}H_{17}O + HCl = C_{10}H_{17}O.N_2O_2H + C_{10}H$$

Ein 1,8-Dioxyderivat des Carvomenthons stellt das Ketote $C_{10}H_{18}O_3$, dar, welches entweder aus dem 1,8-Oxybromcarvomenth oder dem Oxycaron (II.) durch Hydrolyse entsteht:



Es bildet wavellitartige Prismen, die bei 78 bis 80° schm (v. Baeyer[1]).

Ketoderivate des 1,3-Menthans. Von den Ketonen des hydrometacymols mit festgestellter Konstitution ist das 1,3-thanon-5, $C_{10}H_{18}O$, zu erwähnen:



Es entsteht aus dem durch Kondensation von Acetessigeste Isobutyraldehyd erhältlichen Methyl-1-isopropyl-3-hexen-6-on-5 Reduktion (Knoevenagel und Wiedermann[2]).

Der Körper ist ein pfefferminzartig riechendes Öl, welches bei siedet und das spez. Gew. $D_4^{18} = 0{,}9040$ hat. Er verbindet mit Natriumbisulfit, was bemerkenswert ist, da w Menthon noch Carvomenthon dies tun. Die benachbarte Ste von Methyl bzw. Isopropyl zur Ketogruppe in den letzteren scheint sterische Hinderung für diese Reaktion auszuüben.

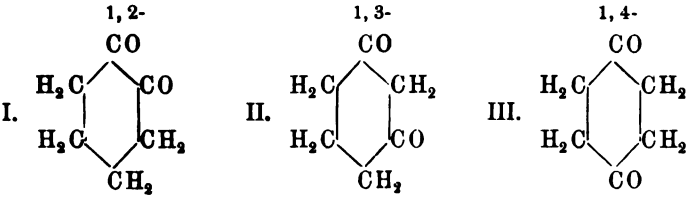
Über Dihydroisocampher, $C_{10}H_{16}O$, welcher als Meth isopropyl-3-cyklohexanon-6 angesprochen ist, vgl. S. 749.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3214 (1898). — [2]) Ann. Chem. **297**, 113 (1897).

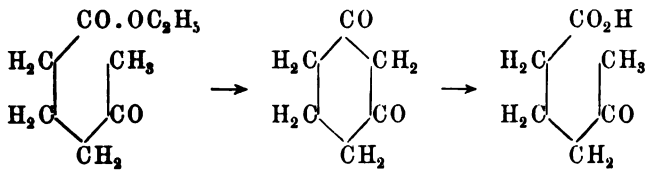
b) Diketone.

Von den drei Diketocyklohexanen:

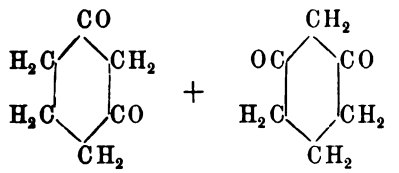


sind nur die beiden letzteren dargestellt worden.

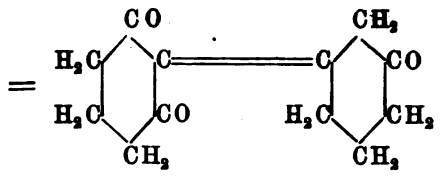
Cyklohexandion-1, 3, $C_6H_8O_2$, stellt das wichtige Dihydroresorcin dar, welches zuerst von Merling[1]) durch Reduktion von Resorcin mit Natriumamalgam in siedender alkoholischer Lösung unter Einleitung von Kohlendioxyd erhalten wurde. Synthetisch wird es durch Einwirkung von Natrium auf γ-Acetobuttersäureester erhalten (Vorländer[2]). Dementsprechend wird es durch Baryumhydroxyd zurück in γ-Acetobuttersäure aufgespalten:



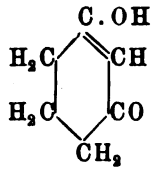
Dihydroresorcin kristallisiert aus Benzol, Toluol und Essigester in Prismen, welche bei 104 bis 106° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform leicht, in wasserfreiem Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin sehr schwer löslich sind. Durch Kaliumpermanganat wird es, unter Bildung von Glutarsäure und Kohlensäure neben wenig Bernsteinsäure, momentan angegriffen. Alkalihypobromit oxydiert es fast quantitativ zu Glutarsäure und Bromoform[3]). Beim längeren Schmelzen geht es in eine gelbe glasige Substanz, $C_{12}H_{14}O_3$, wohl Bis-Cyklohexandion-cyklohexanon, bzw. dessen tautomere Form über:



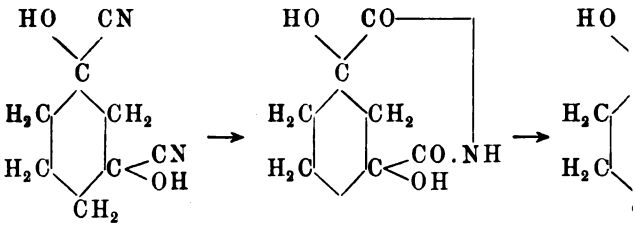
[1]) Ann. Chem. Pharm. 278, 28 (1894). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 2348 (1895); Ann. Chem. Pharm. 294, 269 (1897). — [3]) Vorländer und Kohlmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1878 (1899).



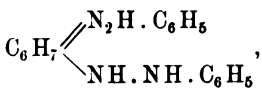
Dihydroresorcin hat die Eigenschaften einer Säure und zersetzt die Carbonate der Alkalien und Erdalkalie es mit 1 Äquivalent von Basen neutral reagierende Sal mit Chlorwasserstoff und Alkohol esterifizieren. Sein Leitfähigkeit nach wird es ebenfalls als eine, allerdings basische Säure charakterisiert (Vorländer und Sch sauere Natur wurde von Merling dadurch erklärt, daß vornehmlich nach seiner Enolform



reagiert. Seine Diketonnatur wird aber in anderer Wei Mit Hydroxylamin bildet es ein Dioxim, $C_6H_8(NOH)_2$, w frei bei 154 bis 157° schmilzt. Mit Blausäure verbindet e Dicyanhydrin, eine unbeständige, durch Wasser wieder ziierbare Verbindung, die aber durch Salzsäure successi 1,3-cyklohexan-1,3-dicarbonsäureimid (Schmelzp. und der entsprechenden freien Dioxy-1,3-cyklohexan-1, säure (Schmelzp. 217 bis 218°) verseift wird:

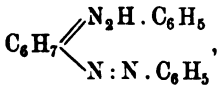


Mit Phenylhydrazin entsteht ein Monohydrazon . C_6H_5)O, welches bei 176 bis 177° schmilzt und wohl un gehender Bildung eines Dihydrazons die Hydrazin- verbindung,



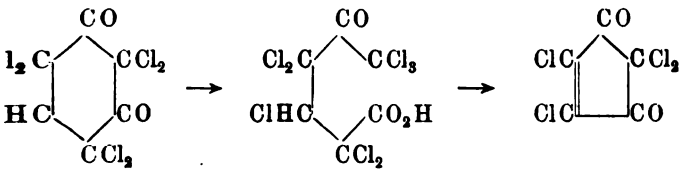
[1]) Ann. Chem. Pharm. 308, 184 (1899).

Durch überschüssiges Hydrazin wird letztere zu der in granat-Prismen kristallisierenden Hydrazonazoverbindung,



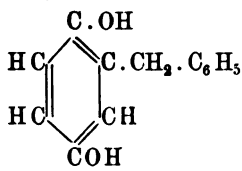
t (Merling).

n Derivat des Cyklohexandions-1, 3 ist das Heptachlorresorcin, durch Einwirkung von Chlor auf Resorcin entsteht. Es schmilzt und erleidet durch Chlorwasser eine Aufspaltung in Trichlor-ntachlorbuttersäure, welche wieder beim Erhitzen mit Wasser achlorcyklopentendion-1, 3 kondensiert wird (Zincke und Ratsch[1]):



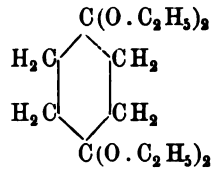
e Bildung homologer Hydroresorcine vgl. S. 89 und 415.

klohexandion-1, 4 ist das früher mehrmals erwähnte, von [2]) für synthetische Zwecke angewandte, zuerst von Herrmann[3]) cinylobernsteinsäureester dargestellte p-Diketohexamethylen. Es t leicht in guter Ausbeute bei der Verseifung des Esters mit ater Schwefelsäure, sowie in kleiner Menge bei der trockenen tion von bernsteinsaurem Calcium[4]). Es bildet schöne, bei 78° ende Kristalle und verbindet sich mit Natriumbisulfit. Mit ylamin entsteht das Dioxim, $C_6H_3(NOH)_2$, welches bei 192° t. Das durch Addition von Blausäure erhaltene Dicyanhydrin, $H)_2(CN)_2$, schmilzt bei 180°. Bei der Einwirkung von Benz- l auf Cyklohexandion in Gegenwart von Chlorwasserstoff entsteht mlagerung Benzyl-2-hydrochinon-1, 4[5]):



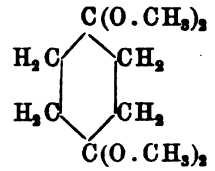
rch Erhitzen von Succinylobernsteinsäureester mit Äthyl- und lkohol auf 200° entstehen die Acetale des Cyklohexandions-1, 4[6]):

Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3766 (1890); **24**, 912 (1891). — eyer u. Noyes, ibid. **22**, 2170 (1889); v. Baeyer, ibid. **25**, 1037 (1892); em. Pharm. **278**, 91 (1893). — [2]) Ibid. **211**, 311 (1882). — [4]) Feist, deutsch. chem. Ges. **28**, 738 (1895). — [5]) Stollé und Möring, ibid. 5 (1904). — [6]) Stollé, ibid. **34**, 1344 (1901).



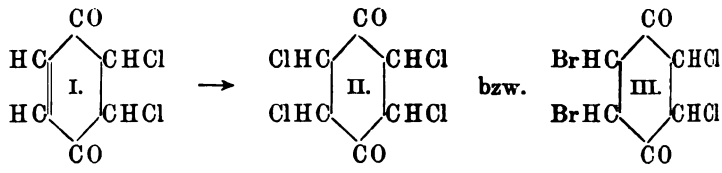
Schmelzp. 132 bis 133°

und



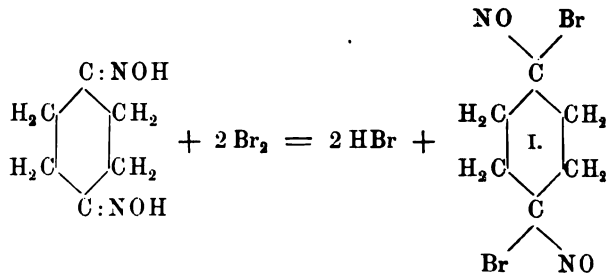
Schmelzp. 80 bis 81°

Bei der Addition von Chlor an Chinon bildet sich zunächst das bei 143° schmelzende, unzersetzt destillierende Chinondichlorid (I.), welches bei weiterer Einwirkung von Chlor bzw. Brom in Chinontetrachlorid oder Tetrachlor-2, 3, 5, 6-cyklohexandion-1, 4 (II.) bzw. Chinondichloriddibromid oder Dichlor-2, 3-dibrom-5, 6-cyklohexandion-1, 4 (III.) übergeht:

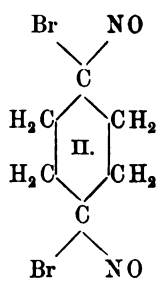


Die Tetrachlorverbindung sublimiert ohne zu schmelzen, die Dichlordibromverbindung schmilzt bei 195° (Nef[1]).

Durch Einwirkung von Brom und Chlor auf das Dioxim des p-Diketohexamethylens erhielten Piloty und Steinbock[2]) Dibrom- bzw. Dichlordinitrosoderivate des letzteren nach der Formel:



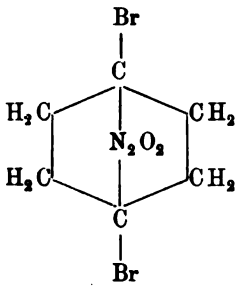
oder



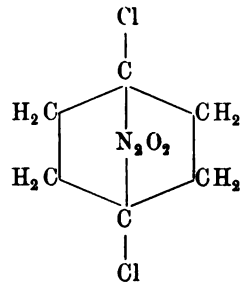
welche als wahre Nitrosoverbindungen blau gefärbt sind.

[1]) Chem. Centralbl. 1891, II, 424. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 3101 (1902); vgl. v. Baeyer, ibid. 28, 651 (1895).

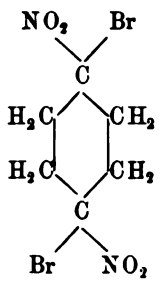
Wie die Formeln I. und II. veranschaulichen, ist hierbei Gelegenheit zur Bildung von geometrisch isomeren Körpern vorhanden; die Formel I stellt die cis-, die Formel II. die trans-Verbindung dar. In der Tat konnten die genannten Forscher feststellen, daß zwei Stereomere gebildet werden, und sogar die Konfiguration derselben feststellen. Die eine geht gleich nach dem Entstehen in die farblose bis-Nitrosylverbindung über, welche den bis-Nitrosoverbindungen der Terpene und Analogen (vgl. z. B. S. 664) entspricht, aber monomolekular ist, indem die beiden Nitrosogruppen innerhalb desselben Moleküls zusammentreten, im Sinne der Formel



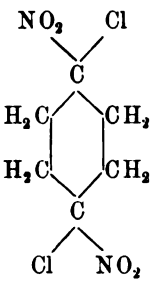
bzw.



Diese unbeständige Form enthält daher die Nitrosogruppe in der cis-Stellung (Formel II. oben), wogegen die andere als solche keine bis-Nitrosoverbindung, sondern erst nach Umlagerung in die erste Form eine solche liefert. Ihr kommt deshalb die Formel I. zu. Sie geht durch Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure weiter in trans-Dibrom-1, 4- bzw. trans-Dichlor-1, 4-dinitro-1, 4-cyklohexan über:

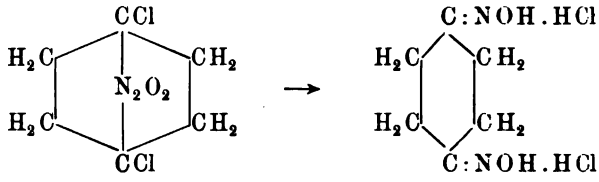


bzw.



trans-Dibrom-1, 4-dinitroso-1, 4-cyklohexan, $C_6H_8N_2O_2Br_2$, kristallisiert aus Methylalkohol in blauen rhombischen Pyramiden, die bei 89° unter Zersetzung schmelzen und in den organischen Solventien mit blauer Farbe löslich sind. Das daraus erhältliche trans-Dibrom-1, 4-dinitro-1, 4-cyklohexan, $C_6H_8N_2O_4Br_2$, bildet mikroskopische, bei 158° schmelzende Prismen, das Dibrom-1, 4-bisnitrosyl-1, 4-cyklohexan, $C_6H_8(NO)_2Br_2$, weiße Nadeln, deren Lösung in der Kälte farblos, in der Wärme, des Überganges in die unbeständige cis-Dibromdinitrosoverbindung wegen, schwach blau ist.

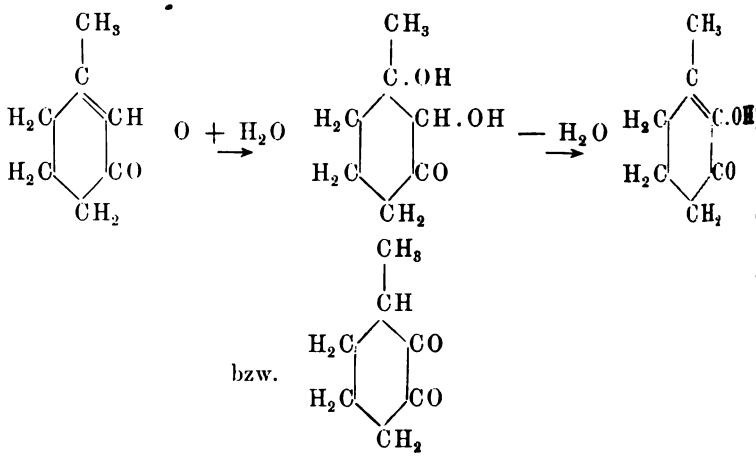
trans-Dichlor-1,4-dinitroso-1,4-cyklohexan, $C_6H_8N_2O_2Cl_2$, erscheint aus Äther in großen monoklinen Kristallen von tiefblauer Farbe, welche bei 108,5° schmelzen. Durch mehrtägiges Stehen geht es unter sterischer Umlagerung in **Dichlor-1,4-bisnitrosylcyklohexan**, $C_6H_8(NO)_2Cl_2$, über. Letzteres tritt in farblosen Nadeln auf, die Lösungen sind in der Kälte farblos, zeigen aber beim Erwärmen intensive Blaufärbung. Durch Eisessig-Salzsäure wird es zu dem Hydrochlorid des als Ausgangsmaterial verwendeten Dioxims des Diketohexamethylens aufgespalten:



trans-Dichlor-1,4-dinitro-1,4-cyklohexan, $C_6H_8(NO_2)_2Cl_2$, tritt in schmalen Prismen auf, die bei 178° unter Zersetzung schmelzen. Von Natrium in alkoholischer Lösung wird es zum Dioxim des Diketohexamethylens reduziert.

Unter den homologen Cyklohexandionen seien folgende erwähnt:

Methyl-1-cyklohexandion-2,3, $CH_3.C_6H_7O_2$, wird nach Harries[1]) aus der durch vorsichtige Oxydation von Methyl-1-cyklohexen-1-on-3 entstehenden **Cykloketotriose** (Schmelzp. 52°) gebildet, wenn es mit 5 proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht wird:

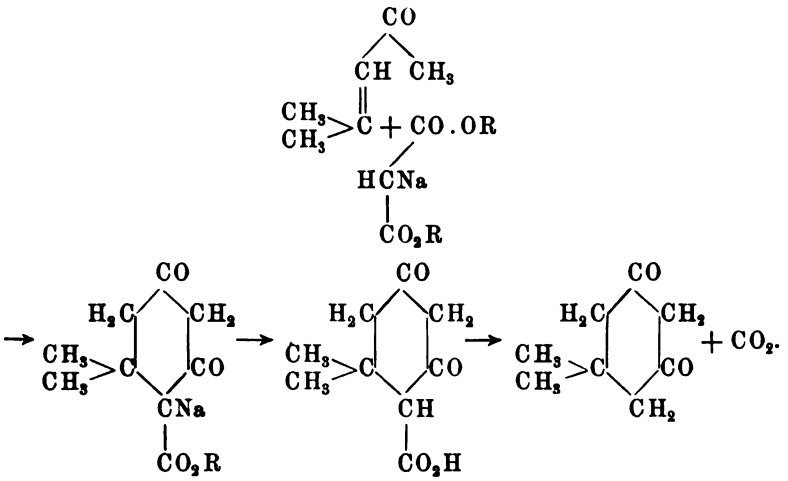


Es kristallisiert aus Petroläther, schmilzt bei 64 bis 65°, siedet im Vakuum unzersetzt und gibt mit Ferrichlorid eine violette Färbung.

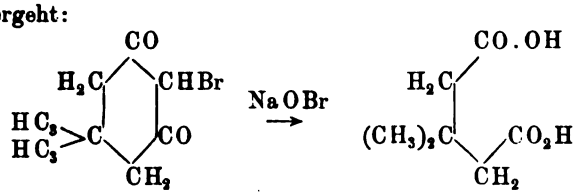
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1176 (1902).

Der Körper löst sich nur beim Kochen in Natronlauge und gibt ein Di-phenylhydrazon, $CH_3 . C_6H_7(N_2H . C_6H_5)_2$, welches bei 152° schmilzt.

Dimethyl-5,5-cyklohexandion-1,3, Dimethylhydroresorcin, $(CH_3)_2C_6H_6O_2$, entsteht nach Vorländer[1]) durch Kondensation von Mesityloxyd mit Natriummalonsäureester und Verseifen des gebildeten Dimethylhydroresorcyl-4-carbonsäureesters:



Es kristallisiert aus Benzol in Nadeln vom Schmelzp. 144,5 bis 146° und kann vermittelst seines Kondensationsproduktes mit Formaldehyd, dem Methylenbisdimethyldihydroresorcin, welches bei 189° schmilzt, leicht identifiziert werden (Vorländer). Bei der Oxydation mit Natriumhypobromit geht es in $\beta\beta$-Dimethylglutarsäure über. Bei kürzerer Einwirkung des Hypobromits entsteht als Zwischenprodukt das Brom-2-dimethyl-5,5-cyklohexandion-1,3, $(CH_3)_2C_6H_5BrO_2$, welches aus Wasser oder Benzol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 173 bis 174° kristallisiert (Komppa). Daß in dieser Verbindung das Brom die Stellung 2 einnimmt, geht daraus hervor, daß sie bei weiterer Behandlung mit Natriumhypobromit ebenfalls in $\beta\beta$-Dimethylglutarsäure übergeht:

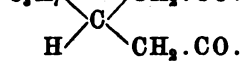


Dimethyl-2,5-cyklohexandion-1,4, $(CH_3)_2 . C_6H_6O_2$, kommt in zwei stereomeren Formen vor, welche denen der Succinylobernsteinsäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. 294, 314 (1896); Komppa, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1421 (1899).

entsprechen (S. 708). Die eine, die trans-Form, muß u
cis-Form in zwei optisch-aktiven Modifikationen spaltba
entstehen durch Einführung zweier Methylgruppen in
steinsäureester, und Verseifen des Produktes mit verdün
säure. Die eine, die α-Form, wurde von Baeyer[1]) a
93° schmelzende Nadeln erhalten. Daneben tritt nach Z
Naumow[2]) auch eine β-Form auf, die in Wasser leich
und bei 115 bis 117° schmelzende Nädelchen darstellt.

Isopropyl-5-cyklohexandion-1, 3, $C_3H_7 . C_6H_7$
ähnlich wie Dimethyldihydroresorcin durch Kondensation
denaceton mit Malonsäureester und Verseifen des Cyklohex
säureesters (Croßley[3]). Es kristallisiert aus Alkohol mit 1
wasser in Nadeln vom Schmelzp. 67,5°. Bei der Hydrolyse
hydroxyd geht es quantitativ in β-Isopropyl-γ-acetylbutter



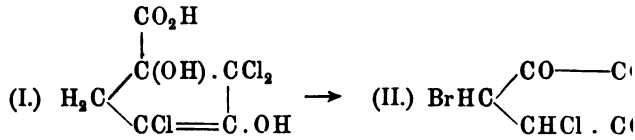
über.

c) Polyketone des Cyklohexans.

Triketone.

Von dem 1, 2, 3-Triketocyklohexan mit benachbar
der Ketogruppen ist bisher kein Derivat bekannt.

Eine Verbindung, welche sich vom 1, 2, 4-Triketoc
herleitet, ist das Trichlorbromtriketohexamethyl
Hantzsch[4]). Es entsteht, neben Chlorbromanilsäure, d
sive Behandlung von Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure (I.
und Soda:

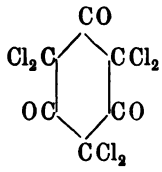


Sein Trihydrat, $C_6H_2Cl_3BrO_3 + 3H_2O$, bildet q
Säulen, welche bei 87° schmelzen. Wasserfrei kristallisi
heißem Chloroform und zeigt den Schmelzp. 136°.

Als 1, 3, 5-Triketocyklohexan wäre das Phlorog
zufassen, falls dieses dreiwertige Phenol in der Ketoform au
auf deutet allerdings die Bildung des Trioxims, $C_6H_6(N$
eines Kristallpulvers, welches bei 155° unter Explosion zer
sowie die Bildung nachstehender Derivate, die sicher alicykli
sind. Als Enol gehört das Phloroglucin (Schmelzp. 218°) zur E

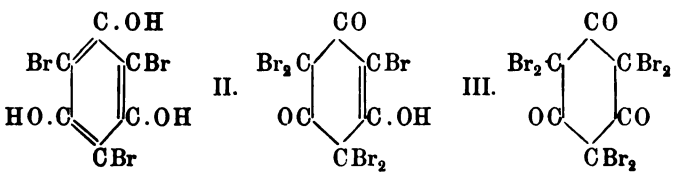
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 2122 (1892). — [2]) Ibi
(1898). — [3]) Chem. Centralbl. 1901, II, 415. — [4]) Ber. d. deu
Ges. 22, 2827 (1889).

Durch Einwirkung von Chlor auf die Chloroformlösung des Phloro-lucins entsteht, wie Zincke und Kegel[1]) fanden, als Endprodukt exachlorphloroglucin oder 2, 2, 4, 4, 6, 6-Hexachlorcyklohexantrion-, 3, 5:



Es kristallisiert in breiten Nadeln vom Schmelzp. 48° und ist im akuum bei 150° unzersetzt destillierbar. Von Zinnchlorür wird es Trichlorphloroglucin reduziert. Wie viele andere halogenisierte, klische Polyketone ist der Körper zur Aufspaltung des Ringes sehr neigt. Es genügt, ihn mit Wasser zusammenzubringen, um seine Zer-gung in Kohlendioxyd, Dichloressigsäure und Tetrachloraceton zu wirken.

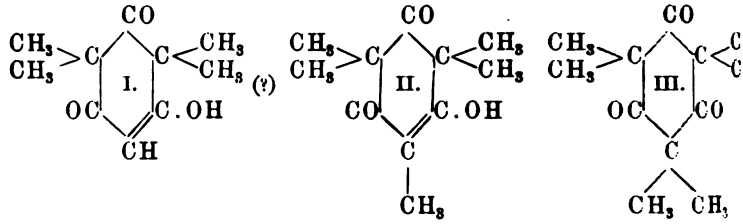
Bei der Einwirkung von Brom auf die auf 40° erwärmte wässerige sung des Phloroglucins entsteht, je nach der Brommenge, Tribrom-loroglucin, Pentabromphloroglucin oder Hexabromphloro-ucin (Zincke und Kegel[2]). Ersteres wird als symmetrisches Tri-omtrioxybenzol (I.) aufgefaßt. Die zweite Verbindung, $C_6HBr_5O_3 \cdot H_2O$, das Pentabromdiketooxy-R-hexenhydrat (II.), ist eine arke Säure und bildet bernsteingelbe große Kristalle von monoklinem abitus, welche bei 119 bis 120° unter Zersetzung schmelzen. Das exabromphloroglucin, $C_6Br_6O_3$ (III.), kristallisiert in farblosen, noklinen Tafeln vom Schmelzp. 146 bis 147°, die gegen kaltes Wasser ständig sind, aber beim Kochen damit zersetzt werden:



Alkylierte Phloroglucine von alicyklischem Bau entstehen nach n Arbeiten Herzigs und Zeisels sowie ihrer Schüler[3]) durch Ein-rkung von Alkyljodiden auf Phlorglucin in Gegenwart von alkoholischem li. Es können bis zu sechs Alkyle eintreten. Während die niedriger kylierten Phloroglucine, wie das Tetra- und Pentaalkylphloroglucin und II.) bzw. ihre Halogenderivate als ungesättigte Enole, zum Teil

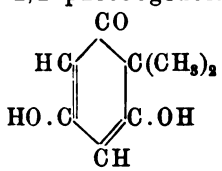
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1467 (1889); **23**, 230 (1890). — Ibid. **23**, 1726, 1729 (1890). — [2]) Herzig u. Zeisel, Monatshefte f. Chem. 217, 882 (1888); **10**, 735 (1889); **14**, 376 (1893); Spitzer, ibid. **11**, 104 90); Ulrich, ibid. **13**, 245 (1892); Schneider, ibid. **20**, 401 (1899); isch, ibid. **20**, 488 (1899).

mit sauren Eigenschaften existieren, ist das Hexamethylphloroglucin I eine wahre Triketoverbindung:



Auch aus der Bildung dieser Verbindungen läßt sich auf die Ket natur des Phloroglucins schließen. Alkylphloroglucine entstehen fer nach Weidel und Wenzel[1]) durch Kochen von 1, 3, 5-Triamidoderiva der Benzolhomologen mit Wasser. Im Gegensatz zu den aus Phlo glucin erhaltenen Alkylverbindungen enthalten diese nur je ein Met an einem und demselben Kohlenstoffatom.

Als gem-Dimethyl-2,2-phloroglucin oder vielmehr als des Dienol



kann nach Boehm[2]) die durch Einwirkung von Zinkstaub auf alkalische Lösung der Filixsäure, neben fettsaurem Phloroglucin u gewissen homologen Phloroglucinen, entstehende Filicinsäure, C_3H_{10} betrachtet werden. Sie kristallisiert in Würfeln oder Oktaëdern vo Schmelzp. 215°, ist auch in heißem Wasser schwer löslich und reagie stark sauer. Mit Eisenchlorid entsteht eine intensiv rotbraune Färbun Anilin färbt die alkoholische Lösung rotviolett. Ammoniakalische Silbe lösung wird von der Filicinsäure reduziert. Letztere, welcher die ph siologische Wirkung des Filixextraktes abgeht, entsteht auch bei d Behandlung von Aspidin und Flavaspidsäure, zwei aus dem genannte Extrakte isolierten Körpern, mit Zinkstaub und Natronlauge.

Bei der Oxydation der Filicinsäure mit Kaliumpermanganat entste als Hauptprodukt Dimethylmalonsäure, woraus die gem-Stellung d Methylgruppenhervorgeht. Durch die Bildung eines Methyl- und Dimethy äthers sowie eines Diacetats wird sie ferner als Dienol charakterisie

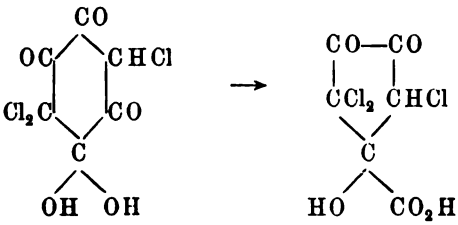
Tetra- und Polyketone.

Von den Tetraketonen sind nur Derivate des symmetrischen Cykl hexantetrons-1, 3, 4, 6 (vgl. auch Rhodizonsäure unten), und zw Halogenderivate bekannt.

[1]) Monatshefte f. Chem. **19**, 223, 236 u. 249 (1898). — [2]) Ann. Ch Pharm. **302**, 171 (1898); **307**, 249 (1899); Chem. Centralbl. **1896**, II, 1037.

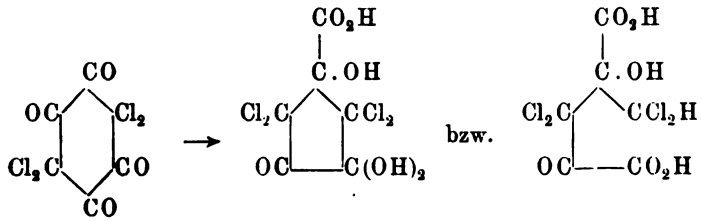
Trichlor-2,5,5-tetraketocyklohexan ist nur in Form seines Hydrates, $C_6HCl_3O_4 + H_2O$, bekannt. Zur Darstellung desselben ließ Landolt jun.[1]) eine wässerige Lösung von unterchloriger Säure auf Chloranilsäure einwirken, bis eine dauernde Gelbfärbung eintrat. Es löst sich in Äther, Alkohol und Wasser mit gelbgrüner Farbe und kristallisiert in sauer reagierenden, farblosen Kristallwarzen, welche bei 158° schmelzen und teilweise unzersetzt sublimieren.

Beim Eintragen in Sodalösung wird es zu Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure vom Schmelzp. 170° gelöst:



Die entsprechende Tribromverbindung, $C_6HBr_3O_4 + H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Bromdampf auf eine Lösung von saurem bromanilsaurem Natron, $C_6HBr_2O_4Na$, in möglichst wenig Wasser; sie bildet farblose Kristallwarzen.

Tetrachlor-2,2,5,5-tetraketocyklohexan, $C_6Cl_4O_4$, wurde von Nef[2]) durch Einwirkung von absolut trockenem Chlor auf in Schwefelkohlenstoff suspendiertes chloranilsaures Silber in charakteristischen gelblichen Nadeln erhalten, die unscharf schmelzen und mit Wasser unter Kohlensäureentwickelung leicht in Trichlortriketopentamethylen, C_5HCl_3O, übergehen. Von konzentrierter Sodalösung wird es in das Hydrat der Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure verwandelt, welches bei 217° schmilzt:



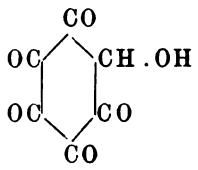
Tetrabrom-2,2,5,5-tetraketocyklohexan, $C_6Br_4O_4$, entsteht der Chlorverbindung analog und bildet flache Nadeln.

Rhodizonsäure, $C_6H_2O_6$, stellt wahrscheinlich die Enolform des Oxypentaketocyklohexans oder o-Dioxydichinoyls (I.) dar und hätte deshalb die Konstitution II.[3]):

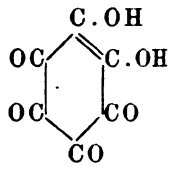
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 842 (1892). — [2]) Journ. prakt. Chem. [2] **42**, 181 (1890); Landolt, loc. cit. — [3]) Vgl. Nietzki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3136 (1890).

I.



II.



wie schon im theoretischen Teil angegeben wurde (S. 16). Sie wurd zuerst von Liebig[1]) (1834) beobachtet und erhielt von Heller[2]) weg ihrer rosenrot bzw. tiefrot gefärbten Salze ihren Namen. Am leichte entsteht die Rhodizonsäure durch Behandlung von Trichinoyl (s. unt mit wässeriger schwefliger Säure (Nietzki und Benckiser[3]). kristallisiert aus Wasser in farblosen, leicht zersetzlichen Blättchen, von Wasser zu einer sauer reagierenden Lösung leicht aufgenomm werden. Die Kristalle enthalten 1 Mol. Kristallwasser, welches bei 1 unter Schwarzfärbung abgegeben wird. Die Salze sind von Will sowie von Nietzki und Benckiser[3]) näher untersucht worden.

Das Kaliumsalz, $C_6O_6K_2$, aus der Lösung der Säure in Kali carbonat erhalten, bildet blaue, in Wasser mit gelber Farbe lösli Nadeln. Es entsteht auch beim Waschen von Kohlenoxydkalium m Alkohol.

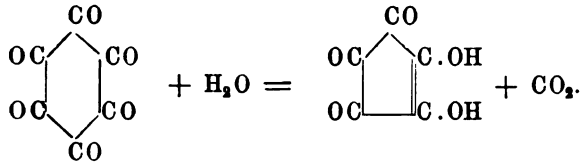
Das Natriumsalz, $C_6O_6Na_2$, kristallisiert aus der konzentriert wässerigen Lösung in violetten Nadeln, die sich nach einiger Zeit kleine, kantharidenglänzende Oktaëder umwandeln. Die intensiv r gefärbte Lösung der Alkalisalze wird durch überschüssiges Alkali g gefärbt, unter Bildung von Hydrokrokonsäure, $C_5H_4O_5$.

Das Baryumsalz, $C_6O_6Ba + H_2O$, fällt als schön rotes, nach d Trocknen dunkelbraunes Pulver aus, wenn das Kaliumsalz mit Baryu chlorid ausgefällt wird.

Trichinoyl, $C_6O_6 + 8H_2O$, stellt das Oktohydrat des Cykl hexanhexanons dar. Es wurde zuerst von Lerch[6]) (1862) bei d Behandlung von Hexaoxybenzol, Tetraoxychinon oder Rhodizonsä mit Chlor oder Salpetersäure beobachtet. Nietzki und Benckiser[7] welche seine Konstitution feststellten, erhielten es ferner durch Oxydati von Diaminotetraoxybenzol und Diiminodioxychinon mit mäßig verdün Salpetersäure. Das Trichinoylhydrat bildet ein farbloses, mikrokryst nisches Pulver, welches gegen 95° unter Abgabe von Kohlendioxyd u Wasser schmilzt. Zinnchlorür reduziert es zu Hexaoxybenzol. B Kochen mit Wasser geht es, unter Abgabe von Kohlendioxyd, in Krok säure über:

---

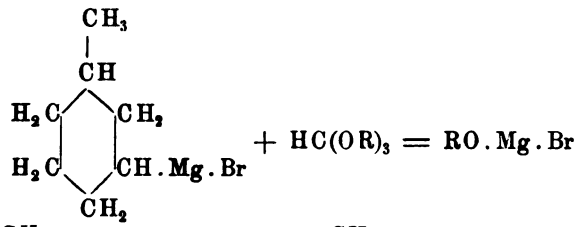
[1]) Ann. Chem. Pharm. **11**, 182 (1834). — [2]) Ibid. **24**, 1 (1837); **34** (1840); Lerch, ibid. **124**, 32 (1862). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1840 (1885). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **118**, 187 (1861). — [5]) Ber. d. deut chem. Ges. **18**, 1838 (1885). — [6]) Ann. Chem. Pharm. **124**, 34 (1862). [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 504, 1840 (1885).

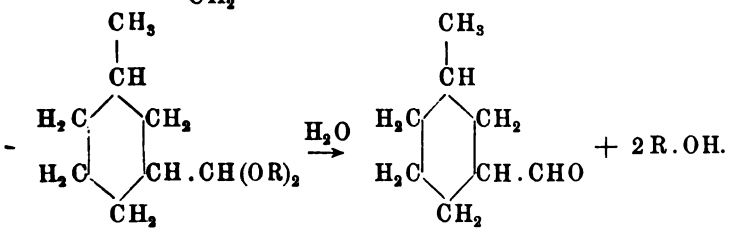


6. Gesättigte Aldehyde der Cyklohexanreihe.

Cyklohexanmethanol oder Hexahydrobenzaldehyd, $C_6H_{11}.CHO$, entsteht in normaler Weise bei der Oxydation des Hexahydrobenzylalkohols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure (Haveault[1]) und ist eine farblose, bei 159° siedende Flüssigkeit von starkem, ziemlich unangenehmem, erstickendem Geruch, der teils an Bittermandelöl, teils an Valeraldehyd erinnert. Das spez. Gew. beträgt $D_0^0 = 0{,}945$. Das Semicarbazon, $C_8H_{15}ON_3$, kristallisiert aus einer Lösung von Alkohol und Benzol in weißen Blättchen vom Schmelzp. 176°.

Methyl-1-cyklohexanmethanol-3, Hexahydro-m-toluylaldehyd, $CH_3.C_6H_{10}.CHO$, wurde von Tschitschibabin[2]) aus der Magnesiumverbindung des Methyl-1-brom-3-cyklohexans mit Orthoameisensäureester erhalten:



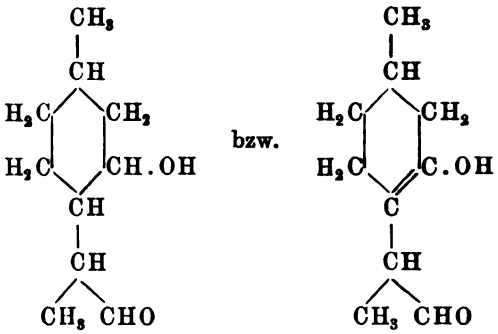


Beim Verseifen des intermediär entstehenden Acetals mit verdünnter Schwefelsäure resultiert der Aldehyd als eine bei 176 bis 178° siedende Flüssigkeit von scharfem, aber nicht unangenehmem Geruch, welche die Dichte $D_0^0 = 0{,}9279$; $D_0^{20} = 0{,}9091$ zeigt und nach einiger Zeit unter Bildung einer hochsiedenden Substanz polymerisiert bzw. kondensiert wird.

Diosphenol, $C_{10}H_{18}O_2$ oder $C_{10}H_{16}O_2$. Diesem in dem ätherischen Öle der Buccoblätter (*Borosma betulina* und *serratifolia*) neben dem Menthon (S. 628), Kohlenwasserstoffen usw. vorhandenen Aldehyde[3])

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 1049 (1903). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 850 (1904). — [3]) Kondakow und Bialobrczeski, Journ. prakt. Chem. [2] **54**, 433 (1897).

haben Kondakow und Bachtschiew[1]) je nach seiner nicht sic mittelten Hydrierungsstufe die Formel:



zugesprochen. Diosphenol bildet aus Alkohol Kristalle von t artigem Geruch, welche bei 82° schmelzen. Seine alkoholische l wird von Ferrichlorid grün gefärbt. Die Aldehydnatur tritt du Reaktion mit ammoniakalischer Silberlösung sowie mit fuchsinschw Säure hervor. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird es be zu Hexahydrocymol, $C_{10}H_{20}$, reduziert. Natrium und Alkohol ein inaktives Menthol, sowie zwei isomere Glykole, $C_{10}H_{18}(OH)$ feste, bei 92° schmelzende, und eine flüssige, bei 141,5 bis 145° (13 mm) siedende. Phosphorpentoxyd spaltet das Diosphenol in Pr und m-Kresol.

7. Gesättigte Säuren der Cyklohexanreihe.

a) Monocarbonsäuren und ihre Derivate.

Cyklohexancarbonsäure oder Hexahydrobenzoësi $C_6H_{11}.CO_2H$, wurde gleichzeitig von Markownikow[2]) und Asc dargestellt und von letzterem näher untersucht. Sie tritt als Hydrie produkt der Benzoësäure auf, wenn diese mit Natrium und alkohol (vgl. S. 424) bzw. mit Natriumamalgam in siedender wäss Lösung, unter Abstumpfung des Alkalis mit Kohlendioxyd (S. behandelt wird. Synthetisch wurde die Säure von Perkin jun Haworth[4]) aus 1,5-Dibrompentan nach der Malonestermethode Bucherer[5]) durch successive Überführung von Cyklohexanon Oxynitril sowie in die α-Oxycyklohexancarbonsäure, und Red derselben mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor, un Zelinsky[6]) aus Jodcyklohexan mittels Magnesium und Kohlen

[1]) Journ. prakt. Chem. **63**, 49 (1901). — [2]) Chem.-Ztg. **1890**, 145; deutsch. chem. Ges. **25**, 370, 3355 (1892). — [3]) Ibid. **24**, 1864, 2617 (189 886, 3658 (1892); Ann. Chem. Pharm. **271**, 260 (1892). — [4]) Journ. che **65**, 103 (1894); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2246 (1893). — [5]) D 1231 (1894). — [6]) Ibid. **35**, 2688 (1902).

erhalten. Ferner entsteht sie als Nebenprodukt bei der Hydrierung von p-Dimethylamidobenzoësäure mit Natrium und Amylalkohol (Einhorn und Meyenberg[1]). Die physikalischen Konstanten der Säure und ihrer Derivate sind von Lumsden[2]) bestimmt worden.

Die Cyklohexancarbonsäure siedet bei 232 bis 233° und hat einen an Valeriansäure erinnernden Geruch; sie erstarrt zu einer blätterigen Kristallmasse, welche aus Wasser in kleinen Blättchen vom Schmelzp. 30,5 bis 31° kristallisiert. Das spez. Gewicht D_4^{22} beträgt 1,0344, $K = 0{,}00126$.

Von den Salzen ist das Calciumsalz charakteristisch, welches, lufttrocken und aus 50 proz. Alkohol umkristallisiert, die Zusammensetzung $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 4H_2O$[3]) besitzt. Es bildet lange Nadeln und dient zur Reindarstellung der Säure.

Unter den Derivaten seien erwähnt das Chlorid, $C_6H_{11}.CO.Cl$, welches bei 184° siedet, und das Anhydrid, $(C_6H_{11}.CO)_2O$, vom Schmelzp. 25° und dem Siedep. 280 bis 283° (Lumsden).

Der Methylester, $C_6H_{11}.CO_2CH_3$, siedet bei 183°, der Äthylester bei 196,5°, der Propylester bei 215,5°.

Das Amid, $C_6H_{11}.CO.NH_2$, kristallisiert aus Wasser in platten Prismen, welche bei 184° schmelzen (Aschan). Bei der Behandlung mit Phosphorpentoxyd geht es in das Nitril der Cyklohexancarbonsäure, $C_6H_{11}.CN$, über, welches unter einem Druck von 728 mm bei 185 bis 185,5° siedet (Demjanow[4]).

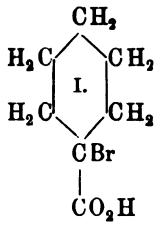
Sämtliche strukturisomere Monobromderivate der Cyklohexancarbonsäure sind bekannt. Durch Bromieren des Chlorids entsteht die α-Bromcyklohexancarbonsäure, $C_6H_{10}Br.CO_2H$, welche aus konzentrierter Ameisensäure in silberglänzenden, sechsseitigen Blättern vom Schmelzp. 63° kristallisiert. Bei der Addition von Bromwasserstoff an die Cyklohexen-1-carbonsäure-1 (Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure) wird die isomere β-Bromcyklohexancarbonsäure erhalten, die bei 108 bis 109° schmilzt (Aschan). Das γ-Bromderivat bildet sich bei der Addition von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure an die Cyklohexen-3-carbonsäure (Perkin jun.[5]). Es schmilzt nach vorherigem Sintern gegen 122°. Das vierte Isomere, die trans-δ-Bromcyklohexancarbonsäure, erhielt ferner Perkin jun.[5]) durch Erhitzen von trans-δ-Oxycyklohexancarbonsäure mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Sie kristallisiert aus Petroläther in glänzenden Platten, welche bei 160° sintern und bei 167° schmelzen.

Die vier Bromderivate haben die Konstitution:

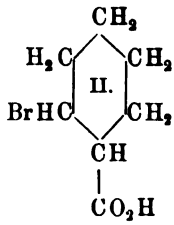
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 2829 (1894); vgl. Einhorn, D. R.-P. Nr. 82441. — [2]) Journ. Chem. Soc. 87, 90 (1905). — [3]) Vgl. Bucherer, loc. cit. — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36, 166 (1904); Chem. Centralbl. 1904, I, 1214. — [5]) Journ. Chem. Soc. 85, 431 (1904).

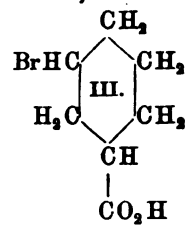
α-Säure



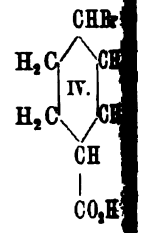
β-Säure



γ-Säure



δ-Säure



Es ist zu bemerken, daß die Säuren II., III. und IV. außerdem geometrisch isomeren Formen vorkommen können und die Säuren und III. in je vier aktiven Modifikationen.

Durch Addition von Brom an die drei Cyklohexencarbonsäure (s. diese) sind folgende drei Dibromcyklohexancarbonsäuren, $C_6H_9Br_2 . CO_2H$, erhalten worden, welche voraussichtlich in mehreren stereomeren Formen auftreten können:

Dibrom-1,2-cyklohexancarbonsäure-1, aus Δ'-Hexahydrobenzoësäure; Schmelzp. 142°.

Dibrom-2,3-cyklohexancarbonsäure-1, aus Δ^2-Hexahydrobenzoësäure; Schmelzp. 166° (Aschan).

Dibrom-3,4-cyklohexancarbonsäure-1, aus Δ^3-Hexahydrobenzoësäure; Schmelzp. 84 bis 86° (Perkin jun.).

Aminocyklohexancarbonsäuren, $C_6H_{10}(NH_2).CO_2H$, entstehen durch Hydrierung der Aminobenzoësäuren mit Natrium und Amylalkohol (Einhorn). Als Nebenprodukte treten Cyklohexancarbonsäure, deren Oxyderivate der letzteren, sowie Amylderivate beider auf.

Aus Anthranilsäure erhielten Einhorn und Meyenberg[1]) die Hexahydroanthranilsäure oder Amino-2-cyklohexancarbonsäure-1. Vermittelst ihres bei 148 bis 151° (Druck 30 mm) siedenden Äthylesters gereinigt und daraus durch Verseifen beim Kochen mit Wasser dargestellt, kristallisiert die Säure aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, welche bei 274° unter Zersetzung schmelzen. Sie schmeckt etwas bitter; die Reaktion gegen Lackmus ist neutral. Der Ester zerfällt beim Destillieren bei gewöhnlichem Druck in Ammoniak und Δ^2-Tetrahydrobenzoësäureester.

Hexahydro-m-aminobenzoësäure oder Amino-3-cyklohexancarbonsäure-1 wurde von Einhorn und Bauer[2]) von m-Aminobenzoësäure ausgehend dargestellt und ähnlich wie oben isoliert. Die durch Sublimation im Vakuum gereinigten Kristalle schmelzen bei 268 bis 269°. Das Hydrochlorid, $C_6H_{10}(CO_2H).NH_2.HCl$, schmilzt bei 156°. Der Äthylester, $C_6H_{10}(NH_2).CO_2C_2H_5$, siedet unter 11 mm Druck bei 123°.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2470, 2833 (1894). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **319**, 324 (1901).

exahydro-p-aminobenzoësäure (Amino-4-cyklohexancarbon-
l). Natrium und Amylalkohol geben bei der Einwirkung auf
nobenzoësäure als Hauptprodukt Cyklohexancarbonsäure, während
ormale Reaktionsprodukt nur in geringer Menge erhalten wird
orn und Meyenberg). Die Hexahydro-p-aminobenzoësäure
kleine weiße Blättchen, welche bei 303 bis 304° schmelzen, in
instimmung mit allen Aminocyklohexancarbonsäuren neutral
ren und in Alkohol, Äther, Ligroin und Essigester schwer oder
ich sind. Das Dimethylaminoderivat, $C_6H_{10}(N(CH_3)_2).CO_2H$,
ähnlich aus p-Dimethylaminobenzoësäure gebildet. Es kristallisiert
serhaltigen Tafeln oder Blättchen, welche bei 99 bis 100° schmelzen,
30° wieder erstarren, um zum zweiten Male bei 218 bis 220°
hmelzen.

Oxy- und Ketoderivate der Cyklohexancarbonsäure.

Monoxysäuren. Oxy-1-cyklohexancarbonsäure-1,
$(OH).CO_2H$, entsteht[1]) durch Verseifen ihres aus Cyklohexanon
s Cyanwasserstoff gebildeten Nitriles mit konzentrierter Salzsäure.
ristallisiert aus der gesättigten wässerigen Lösung in glasglänzenden,
n Prismen, welche in kaltem Wasser ziemlich (1 : etwa 14), in
hol. Äther und Benzol leicht löslich sind.

Oxy-2-cyklohexancarbonsäure-1 oder Hexahydrosalicyl-
e erhielten Einhorn und Meyenberg[2]) aus der entsprechenden
osäure mittels salpetriger Säure und Dieckmann[3]) durch Reduk-
der Cyklohexanon-2-carbonsäure. Dagegen läßt sie sich nicht
Hydrierung der Salicylsäure darstellen, welche dabei in Pimelin-
übergeht[4]). Sie bildet aus Essigester viereckige Tafeln oder
n, welche bei 111° schmelzen.

Oxy-3-cyklohexancarbonsäure-1 wird, da die m-Oxybenzoë-
direkt hydrierbar ist, aus dieser durch Natrium und Alkohol dar-
llt (Einhorn[5]). Sie kristallisiert aus Essigester und schmilzt
32°.

Oxy-4-cyklohexancarbonsäure-1, $C_6H_{10}(OH).CO_2H$, wurde
Perkin jun.[6]) aus der 4-Ketosäure (siehe unten) durch Reduktion
Natriumamalgam gewonnen. Von den zwei zu erwartenden stereo-
n Formen entsteht nur die eine, welche als die trans-Verbindung
chnet worden ist, da sie bei der Destillation kein Lakton gibt. Sie
allisiert aus Äther in Nadeln vom Schmelzp. 120 bis 121°.

---

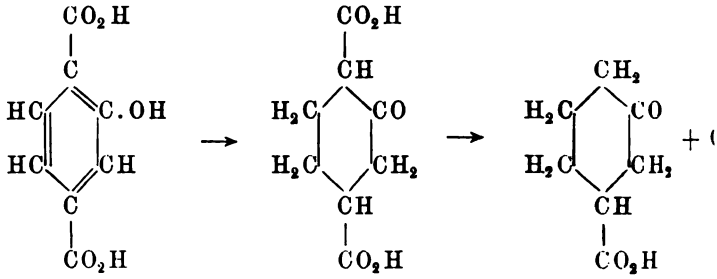
[1]) Bucherer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1231 (1894). — [2]) Ibid. 2472 (1894). — [3]) Ibid. 27, 2475 (1894). — [4]) Einhorn und Will-er, ibid. 26, 2913 (1893); 27, 331 (1894); vgl. ibid. 27, 2472 (Fuß-. — [5]) Ibid. 28, Ref., 694; D. R.-P. Nr. 81443; Ann. Chem. Pharm. 297 (1896). — [6]) Journ. Chem. Soc. 85, 430 (1904).

Die den obigen 2-, 3- und 4-Oxycarbonsäuren entsprechen Cyklohexanoncarbonsäuren, $C_6H_9O.CO_2H$, welche sämtlich bekannt sind, seien an dieser Stelle erwähnt.

Cyklohexanon-2-carbonsäure-1 ist als β-Ketonsäure beständig. Ihr Äthylester, $C_6H_9O.CO_2C_2H_5$, entsteht synthetisch nach der S. 412 erwähnten Kondensation von Pimelinsäureester mit Natrium (Dieckmann[1]). Über die Kupferverbindung, $(C_9H_{13}O_3)_2Cu$, gereinigt, siedet der Ester bei 107 bis 108° (Druck 12 mm); er gibt mit Ferrichlorid eine tiefblaue Färbung und löst sich in der berechneten Menge Natronlauge klar auf.

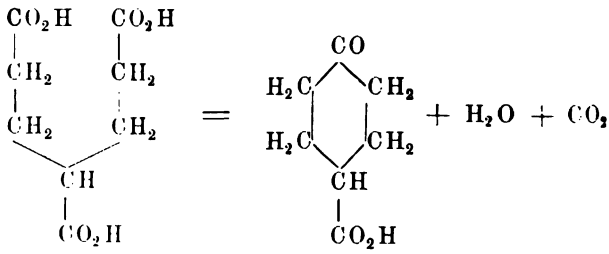
Die freie Säure, $C_6H_9O.CO_2H$, durch Verseifen des Esters mit verdünnter Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, bildet weiße, bei 80° schmelzende Kristallblätter, die schon in der Kälte allmählich in Cyklohexanon und Kohlendioxyd zerfallen.

Cyklohexanon-3-carbonsäure-1 wurde von v. Baeyer als Tutein[2]) durch Kochen der durch Reduktion von Oxyterephtalsäure entstehenden β-Ketohexahydroterephtalsäure mit Wasser erhalten:



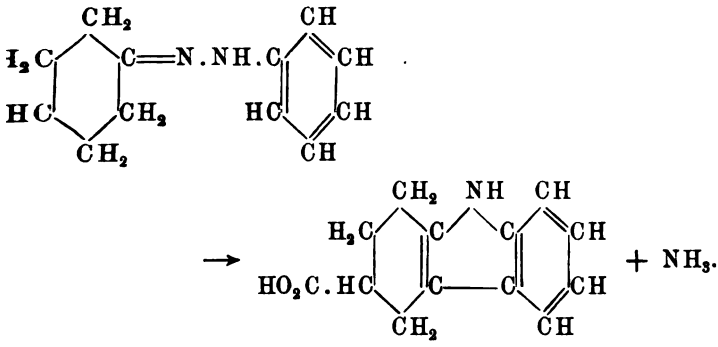
Ihr bei 170 bis 180° (Druck 16 mm) siedender Äthylester entsteht auch durch Oxydation der 3-Oxycarbonsäureäthylester mit Chromsäuremischung (Einhorn[3]). Die freie Säure ist ein farbloser Sirup.

Cyklohexanon-4-carbonsäure-1, welche synthetisch durch Einwirkung von Acetanhydrid auf das Natriumsalz der Pentan-1.1.5-tricarbonsäure und nachherige Destillation des Produktes (Perkin jr.[4])

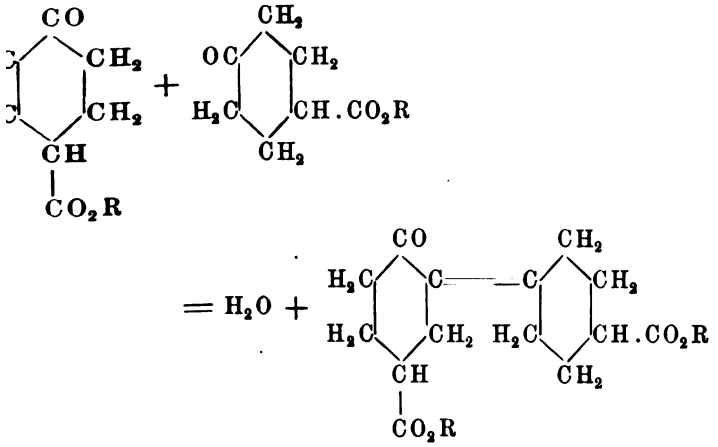


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 103 (1894); **33**, 2683 (1900); Chem. Pharm. **317**, 27 (1901). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22** (1889). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **291**, 297 (1896). — [4]) Loc. cit.

n worden ist, besitzt ein erhebliches Interesse, weil sie den Aus-nkt zu der von Perkin bewirkten Synthese des Terpineols, und Dipentens (S. 124) bildete. Cyklohexanon-4-carbonsäure-1 t, über das bei 194° schmelzende Semicarbazon, $C_8H_{13}O_3N_3$, t und aus Benzol-Ligroin umkristallisiert, bei 67 bis 68°. Sie lkohol, Äther, Benzol und kaltem Wasser löslich. Das Oxim m Schmelzp. 147°. Phenylhydrazin bildet mit der Säure ein henylhydrazon, welches mit Salzsäure gekocht, in der Art der lung der aliphatischen Phenylhydrazone, in Tetrahydro-)l-p-carbonsäure vom Schmelzp. etwa 195° übergeht:



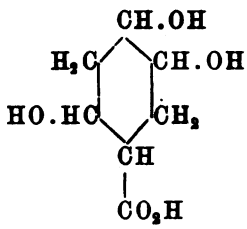
die cyklischen Ketone überhaupt (vgl. S. 489), erleidet Cyklo-4-carbonsäure Selbstkondensation unter Beteiligung zweier Bei der Esterifikation der Säure mit Methylalkohol und äure erhielt Perkin nach der Gleichung:



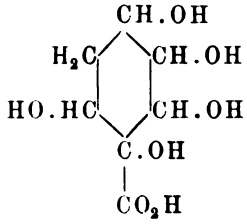
255° siedenden Methylester der Carboxylcyklohexy--ketocyklohexancarbonsäure. Die freie Säure ist kristal-nd schmilzt bei 170°.

Di- und Polyoxycarbonsäuren. Durch Koche
1,2-cyklohexandicarbonsäure mit Sodalösung entsteht di
1,2-cyklohexancarbonsäure, $C_6H_9(OH)_2.CO_2H$, deren Dia
$C_6H_9(O.C_2H_3O)_2CO_2H + H_2O$, bei 72 bis 73° schmilzt
bindung von außergewöhnlichem Kristallisationsvermögen

Hydroshikimisäure, $C_6H_8(OH)_3.CO_2H$, ist ein
der Cyklohexancarbonsäure und hat wahrscheinlich, wie l
säure (S. 764) dargelegt wird, die Konstitution:



einer Trioxy-2,4,5-cyklohexancarbonsäure-1.
aus der Shikimisäure durch Hydrierung mit Natriuman
man[2]) und tritt in zwei Modifikationen auf, einer amorp
kristallisierten vom Schmelzp. 175°. Diese zeigte in
wässeriger Lösung $[\alpha]_D = -18{,}2°$, jene eine etwa vie
Linksdrehung. Daß geometrische Isomerie vorhanden
außerdem daraus ersichtlich, daß die amorphe Modifika
hitzen mit Salzsäure Benzoësäure gab, die kristallisierte d
Ein kristallisiertes 1,6-Dibromderivat, $C_6H_6Br_2(OH)_3$.
sich neben amorphen Produkten durch Addition von Brom
säure und kristallisiert aus heißem Weingeist in glänzend
ähnlichen Kristallen, welche bei 188° unter Bräunung un
schmelzen. Wird sie mit Wasser, besser unter Zusatz
hydroxyd, verdampft, so entsteht ein Bromlakton, C_7H_9I
in keulenförmigen, hemimorphen Nadeln vom Schmelzp. 2
siert. Fernerhin erhielt Eykman durch Behandlung des
mit Barytwasser die Dioxyhydroshikimisäure, $C_6H_6($
welcher die Konstitution



[1]) Ann. Chem. Pharm. 271, 231 (1892). — [2]) Ber. d. deutsc
24, 1287 (1891).

...r Pentaoxy-1,2,4,5,6-cyklohexancarbonsäure-1 zukommen ...de. Sie kristallisiert aus Wasser in langen Nadeln, welche bei 156° ...r Blasenbildung schmelzen, und ist optisch inaktiv. Außerdem ...l ein amorphes Gemisch von Säuren derselben Zusammensetzung ...ldet.

...Chinasäure, $C_6H_7(OH)_4.CO_2H$, stellt eine Tetroxycyklohexan...bonsäure dar. Sie wurde 1790 von Hofmann[1]) in der Chinarinde ...deckt, worin sie an Kalk gebunden vorkommt. Auch sonst ist sie ...dem Pflanzenreich weit verbreitet und kommt in den Kaffeebohnen[2]), ...Heidelbeerkraut[3]), in China nova[4]), im Wiesenheu (zu etwa 0,6 Proz.), ...den Blättern der Zuckerrüben[5]), sowie in vielen anderen Pflanzen vor.

Die Chinasäure wird aus dem natürlichen Material in Form ihres ...alciumsalzes, $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10H_2O$, welches in rhombischen ...ttern kristallisiert und in 6 Tln. Wasser (von 16°) löslich ist, mittels ...alsäure isoliert[6]). Für die Darstellung des Calciumsalzes empfiehlt ...E. de Vrij[7]) folgendes Verfahren:

...Man maceriert fein gepulverte Chinarinde (am besten Succirubra) ...kaltem Wasser und deplaziert so lange, bis die ablaufende Flüssig...nach dem Erhitzen mit Ammoniumoxalat nicht mehr getrübt wird. ...utritt ist dabei möglichst zu vermeiden. Der Auszug wird im ...uum zur Sirupkonsistenz eingedampft, und aus dem Sirup das durch ...mengtes Chinarot gefärbte Kalksalz mit viel 95 proz. Alkohol ...lt. Der Niederschlag wird mit Alkohol durchgeknetet, wieder in ...r gelöst, die Lösung des zähen Kalksalzes mit einem kleinen ...chuß von Calciumhydroxyd gekocht und unfiltriert zur Trockne ...mpft. Während des Eindampfens verwandelt sich die vorhandene ...gerbsäure in Chinarot, das schließlich mit dem Kalk und dem ...auren Calcium zurückbleibt. Beim Behandeln dieses Gemenges mit ...m Wasser wird das Kalksalz gelöst und durch Filtration von den ...leten Bestandteilen getrennt. Aus dem Filtrat kristallisiert beim ...mpfen chinasaures Calcium, woraus durch Oxalsäure reine China...e gewonnen wird.

Chinasäure bildet kleine monokline Prismen, welche bei 161,5° ...elzen und in Wasser mit saurem Geschmack leicht, weniger leicht ...lkohol, fast gar nicht in Äther löslich sind. Sie ist linksdrehend ...t zwar zeigen wässerige Lösungen von der Konzentration 8,9 bis ...03 bei 16° $[\alpha]_D = -43{,}8$ bis $-43{,}9$ (Eykman[8]).

---

[1]) Krells Ann. 1790, II, 314; vgl. Vauquelin, Ann. chim. phys. [1] 162 (1806). — [2]) Zwenger und Siebert, Ann. Chem. Pharm., Suppl. I, (1861). — [3]) Zwenger, ibid. 115, 108 (1860). — [4]) Loew, Journ. prakt. m. [2] 19, 310 (1879). — [5]) v. Lippmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1159 (1901). — [6]) Vgl. Baup, Ann. Chem. Pharm. 6, 5 (1832); ...kresensky, ibid. 27, 257 (1838); Hesse, ibid. 110, 334 (1859); 114, (1860); Clemm, ibid. 110, 345 (1859). — [7]) Chem. Centralbl. 1896, I, — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 1297 (1891).

Die Konstitution der Chinasäure war frühzeitig, schon Liebigs[1]) und Wöhlers[2]) ein Gegenstand der Forschung[3]). durch die Untersuchung von Erwig und Königs[4]) auf chem sowie von Eykman[5]) auf physikalischem Wege ist sie bis auf Details aufgeklärt worden.

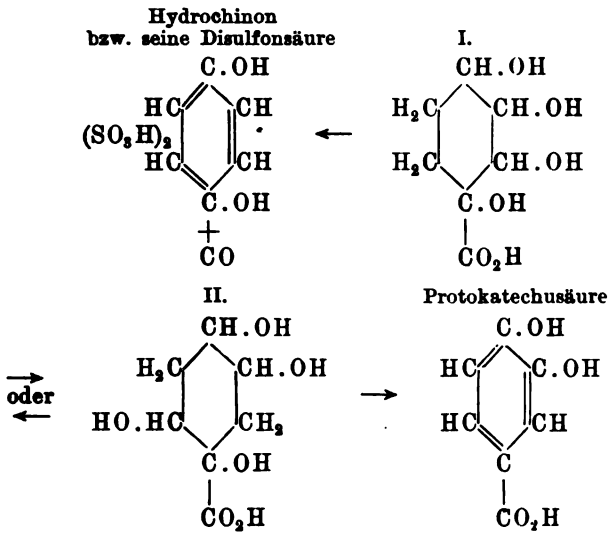
Unter den Verwandlungen der Chinasäure erregte vor all leicht stattfindende Bildung von Benzolderivaten Aufmerksamk machte die Präexistenz eines Sechsringes in ihrem Molekül sehr scheinlich, zumal da sie zum Teil schon bei niedriger Temperatu finden. Bei der trockenen Destillation liefert sie Phenol, Benz Salicylaldehyd und Hydrochinon (Wöhler). Letzteres entsteh beim Kochen mit Wasser und Bleisuperoxyd; beim Destillie Braunstein und Schwefelsäure tritt Chinon auf, welches in diese zuerst dargestellt wurde (Woskresensky[6]). Brom und oxydiert die Chinasäure zu Protokatechusäure (Hesse), welc beim Schmelzen mit Kali (Gräbe), beim Erhitzen mit rau Bromwasserstoffsäure neben Benzoësäure (Fittig und Hildeb sowie durch Gärung ihres Calciumsalzes an der Luft mit Sp entsteht (Löw[7]) Eine für die Konstitution der Chinasäure Beobachtung wurde von Gräbe gemacht, welcher fand, daß sie v zentrierter Schwefelsäure zu Kohlenoxyd und Hydrochinondisulf gespalten; von Phosphorpentachlorid wird sie in m-Chlorbenzoy übergeführt. Das Vorkommen von vier Hydroxylen ist durch dung eines Tetraacetylderivates (Schmelzp. 135°) des Äth $C_6H_7(O.C_2H_3O)_4.CO_2C_2H_5$, erwiesen, die Alkoholnatur dieser Hy wurde von Menschutkin[8]) durch die leicht verlaufende Acety und Laktonbildung erkannt.

In Anbetracht dieser Tatsachen sowie ihrer Formel ist die säure als eine Tetraoxycyklohexancarbonsäure aufzufassen. Die I der Protokatechusäure zeigt, daß zwei von den vier Hydroxyl Stellung 3 und 4 in bezug auf das Carboxyl in Stellung 1 einn Das Hydroxyl in 3 wird außerdem angezeigt durch den Überg m-Chlorbenzoylchlorid, sowie durch das beim Erhitzen der Sä 220 bis 250° entstehende, von Hesse entdeckte Lakton, das C $C_7H_{10}O_5$, welches salmiakähnliche, in Wasser leicht lösliche K bildet. Ferner zeigt die Chinasäure gegen Schwefelsäure das Ve der aliphatischen α-Oxysäuren, da sie unter Kohlenoxydabs Hydrochinondisulfosäure liefert; ein drittes Hydroxyl muß da Stellung 1 einnehmen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **6**, 14 (1833). — [2]) Ibid. **51**, 145 (1 [3]) Vgl. auch Lautemann, ibid. **125**, 9 (1863); Gräbe, ibid. 1 (1866); Fittig und Hildebrand, ibid. **193**, 194 (1878); Hesse, ib 232 (1879). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1457 (1889). — [5]) 1297 (1891). — [6]) Ann. Chem. Pharm. **27**, 268 (1838). — [7]) Ber. d. chem. Ges. **14**, 450 (1881). — [8]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **14**, 7

Durch einen Vergleich der Leitfähigkeit der Chinasäure einerseits mit α- und β-Oxypropionsäure, sowie α,β-Dioxypropionsäure (Glycerinsäure), andererseits mit der Dioxyhydroshikimisäure, welche eine Cyklohexancarbonsäure, mit zwei Hydroxylen in α- und β-Stellung (vgl. S. 765 und 690) ist, kam Eykman[1]) zu dem Schluß, daß das vierte Hydroxyl in der Stellung 2 zum Carboxyl steht. Die Chinasäure hat daher eine der beiden folgenden Formeln (I. und II.):



welche gleich gut ihre Verwandlungen, besonders die in Hydrochinondisulfonsäure und Protokatechusäure erklärten. Zwischen denselben könnte z. B. die Auffindung bekannter aliphatischer Polyoxydicarbonsäuren unter den Produkten einer vorsichtigen Oxydation entscheiden können.

Die Konstitution der Chinasäure setzt die Existenz von nicht weniger als 16 stereomeren Formen voraus, die sämtlich aktiv sind (S. 355). Von denselben stellt die gewöhnliche Säure eine Linksmodifikation dar. Außerdem ist nur eine racemische Form, die

inaktive Chinasäure bekannt, welche beim Erhitzen des oben erwähnten Chinids mit Barytwasser entsteht (Eykman) und sich gegen Schwefelsäure wie die aktive Säure verhält.

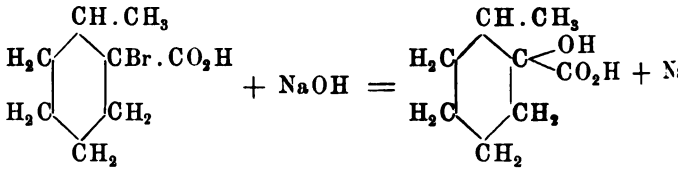
Durch Erhitzen von Chinid mit Essigsäureanhydrid wird ein **Triacetylchinid**, $C_7H_7O_5(C_2H_3O)_3$, erhalten, welches bei 198° schmilzt. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur entsteht eine isomere Verbindung, das **Isotriacetylchinid**, vom Schmelzp. 139°. Diese Verbindungen sind wahrscheinlich konfigurationsisomer.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1297 (1891).

Homologen der Cyklohexancarbonsäure.

Methyl-1-cyklohexancarbonsäure-2, $CH_3.C_6H_{10}.CO_2H$ **α-Verbindung**, wurde von **Perkin und Freer**[1]) durch Einwirkung 1,5-Dibromhexan auf Natriummalonsäureester und Kohlendi abspaltung aus der Dicarbonsäure-1,2 als farbloses, bei 235 bis siedendes Öl erhalten. **Markownikow**[2]) ließ auf o-Toluyl Natrium und Amylalkohol einwirken und erhielt dabei eine Hexah säure, die **β-Verbindung**, welche bei 240° siedete und bei 41° sc (nach C. Goldschmidt[3]) sind diese Konstanten 242° bzw. 50°). **Goodwin und Perkin**[4]) sind die beiden Säuren stereomer im der cistrans-Isomerie. Die synthetische Säure gibt ein Anilid, $.CO.NHC_6H_5$, vom Schmelzp. 66°, während das Anilid der Säu **Markownikow** bei 140° (nach **Goldschmidt** bei 148°) sch Welche Konfiguration den beiden Formen zukommt, bleibt b weiteres unentschieden. **Sernow**[5]) faßt die flüssige α-Säure a cis-, die β-Säure als die trans-Verbindung auf.

Durch Bromieren der β-Verbindung erhielt **Sernow** ein α-B derivat, $C_7H_{12}Br.CO_2H$, vom Schmelzp. 97°, welches durch N lauge leicht in die **Oxy-2-methyl-1-cyklohexancarbonsä** übergeht:



Letztere wird aus Benzol kristallisiert erhalten, ist in den gewöhn Solventien leicht löslich und schmilzt bei 109°.

Ein β-Ketoderivat der Methyl-1-cyklohexancarbonsäure-2 **Einhorn und Klages**[6]) dargestellt.

Methyl-1-cyklohexancarbonsäure-3, $CH_3.C_6H_{10}$. entsteht aus der m-Toluylsäure durch Hydrierung mit Natrium Amylalkohol (**Markownikow und Hagemann**[7]), sowie aus Me jod-3-cyklohexan mittels Magnesium und Kohlendioxyd (Zelin Sie siedet bei 239 bis 241°, ist flüssig und bildet ein bei 155 bi schmelzendes Amid, $C_7H_{13}.CO.NH_2$, sowie ein Anilid, C_7H $.NHC_6H_5$, vom Schmelzp. 124°.

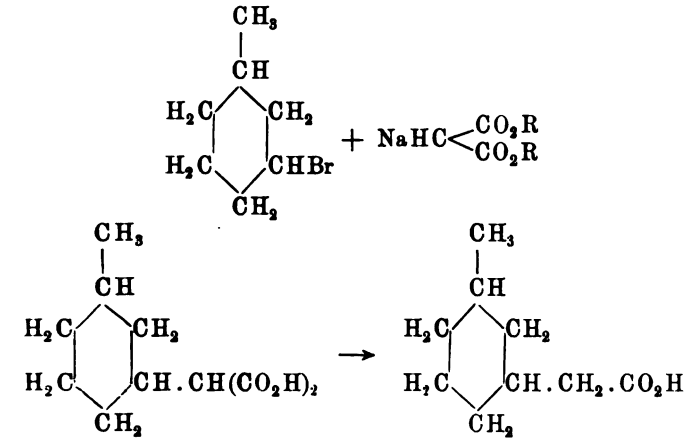
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 735 (1888). — [2]) Journ. russ chem. Ges. **25**, 631 (1891). — [3]) Chem.-Ztg. **26**, 335 (1902); vgl. S Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1167 (1899). — [4]) Journ. Chem. Soc. (1895). — [5]) Loc. cit. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3793 (1 [7]) Journ. prakt. Chem. [2] **49**, 71 (1894) — [8]) Ber. d. deutsch. ch **35**, 2689 (1902).

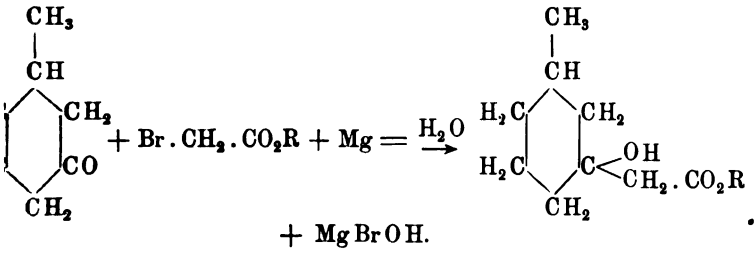
Durch Bromieren ihres Bromides geht die Säure in zwei stereomere onderivate über, welche bei 118 bzw. 142° schmelzen und durch ktion in ein und dieselbe flüssige Methyl-1-cyklohexancarbon-3 übergehen, deren Anilid bei 116° schmilzt und daher mit der nglichen Säure stereoisomer wäre (Sernow[1]).

Mit der 1,3-Methylcyklohexancarbonsäure verwandt sind folgende er:

Durch Einwirkung von Methyl-1-brom-3-cyklohexan auf Natriumsäureester und Abspaltung von Kohlendioxyd aus der zunächst tenen Methyl-1-cyklohexanmalonsäure-3, welche in zwei meren Formen vom Schmelzp. 143 bis 144° bzw. 121 bis 122° itt, entsteht die Methyl-1-cyklohexanessigsäure-3, eine ge Verbindung von fettsäureähnlichem Geruch, die bei 144° unter s 20 mm Druck siedet[2]):



Ester der Methyl-1-oxy-3-cyklohexanessigsäure-3, pionsäure-3 usw. sind von Zelinsky und Gull[3]) dargestellt en durch Einwirkung von Magnesium auf ein Gemisch des Methyldohexanons-3 und Brom- bzw. Jodfettsäureesters, nach dem Schema:



[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 482 (1898); Chem. Centralbl. **1898**, . — [2]) Zelinsky und Alexandrow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, (1901). — [3]) Ibid. **35**, 2140 (1902); vgl. Tétry, Bull. soc. chim. [3] **27**, 1902).

Methyl-1-cyklohexancarbonsäure-4, Hexahydr toluylsäure, $CH_3.C_6H_{10}.CO_2H$, stellten gleichzeitig Mark nikow und Serebrjakow[1]), sowie Einhorn und Willstätter p-Toluylsäure mit Natrium und Amylalkohol dar. Diese bei 11 111° schmelzende Verbindung gibt nach den letztgenannten Fors beim Bromieren ihres Chlorids die Methyl-1-brom-4-cyklohe carbonsäure-4, welche den Schmelzp. 71 bis 72° zeigt.

Einer Oxysäure, welche Stephan und Helle[3]) unter den dationsprodukten des in dem flüssigen, technischen Terpineol handenen Terpineols vom Schmelzp. 32° (S. 640) auffanden, komm Konstitution einer Oxy-1-methyl-1-cyklohexancarbonsäure- Sie schmilzt bei 153°.

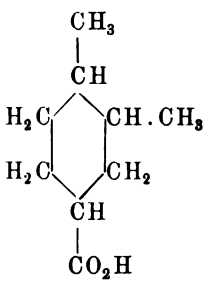
Die Aminomethylen-1-cyklohexancarbonsäure-4 p-Hexahydrobenzylamincarbonsäure kommt in den 1 theoretisch möglichen stereomeren Formen vor, welche gleichzeitig Hydrierung der p-Benzylamincarbonsäure entstehen (Einhorn Ladisch[4]). Sie lassen sich in Form ihrer salzsauren Salze tr von denen das der β-Verbindung in Methylalkohol wenig löslich

Die α-Verbindung bildet würfelförmige Kristalle vom Sch punkt 270 bis 280°, die β-Verbindung, welche durch Natrium zum Teil in die erstere umgewandelt wird, schmilzt bei 220 bis

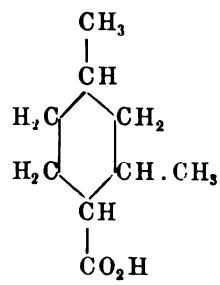
Auch das Diäthylderivat der Benzylamin-p-carbonsäure läß durch Natrium und Amylalkohol in zwei stereomere Hexa verbindungen überführen (Einhorn und Papastavros[5]).

Von den Hexahydroxylylsäuren, $(CH_3)_2C_6H_9.CO_2H$, Bentley und Perkin jun.[6]) die Dimethyl-1,2-cyklohe carbonsäure-4 (Formel I.) und Dimethyl-1,3-cyklohe carbonsäure-4 (Formel II.) durch Behandlung der p-Xyl bzw. Xylylsäure mit Natrium und Amylalkohol erhalten:

I.



II.



Erstere ist ein bei 251° (Druck 751 mm) siedendes Öl, letztere bei 250 bis 255° und ist fest (Schmelzp. 76 bis 78°). Das A

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **49**, 76 (1894). — [2]) Ann. Chem. **280**, 159 (1894). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2153 (1902). — Chem. Pharm. **310**, 194 (1900). — [5]) Ibid. **310**, 205 (1900). — [6] Chem. Soc. **71**, 157 (1897).

$)_2C_6H_9.CO.NHC_6H_5$, der ersteren schmilzt bei 115°, das der ren bei 180°.

Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Chloroformg des Camphersäureanhydrids erhielten Lees und Perkin jun.[1]), n den unten genannten Produkten, die oben erwähnte Hexahydrosäure (Formel II. oben) in Form zweier Stereomeren, von denen ine, als trans-Hexahydroxylylsäure bezeichnete, bei 73 bis schmilzt, die cis-Verbindung dagegen ein bei 250 bis 252° ndes Öl ist. Die Amide dieser Säuren schmelzen bei 188 bis 189° 140 bis 142°.

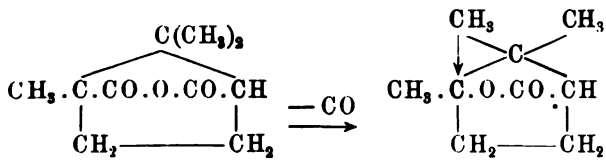
Ein Derivat der Hexahydroxylylsäure (Formel II. oben) ist ferner Lees und Perkin jun.[1]) das sogenannte ψ-Campholakton, welches n Isolauronolsäure bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf hersäureanhydrid entsteht (vgl. S. 213 u. 500):

Camphersäureanhydrid Isolauronolsäure ψ-Campholakton

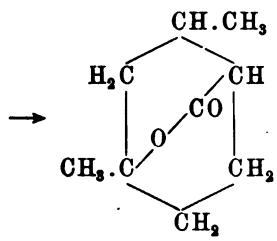
$$2\,C_{10}H_{14}O_3 = 2\,CO + C_9H_{14}O_2 + C_9H_{14}O_2.$$

s ψ-Campholakton ist ein Gemisch von zwei Laktonen, welche Baryumhydroxyd zu zwei Oxysäuren, $C_9H_{16}O_3$, verseift werden, ich A-Oxyhexahydroxylylsäure vom Schmelzp. 160° und xyhexahydroxylylsäure, welche bei 113° schmilzt. Die entenden Laktone sieden, das der A-Säure bei 261 bis 262° (Druck mm), das der B-Säure bei 260°; letztere ist fest und schmilzt bei is 40°. Die Säuren und Laktone sind stereomer. Die Bildung)xysäuren bzw. Laktone ließe sich, unter Annahme eines interr entstehenden ψ-Campholaktons, in folgender Weise darstellen:

Camphersäureanhydrid ψ-Campholakton



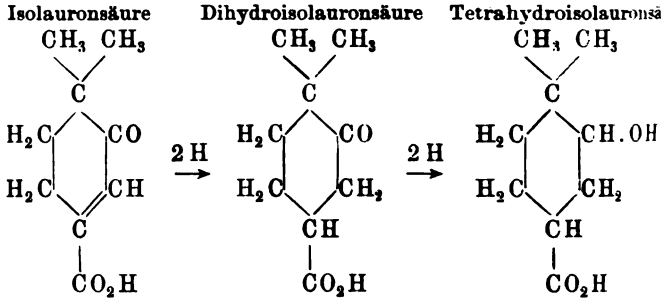
Oxyhexahydroxylylsäurelaktone



[1]) Journ. Chem. Soc. 79, 332 (1901).

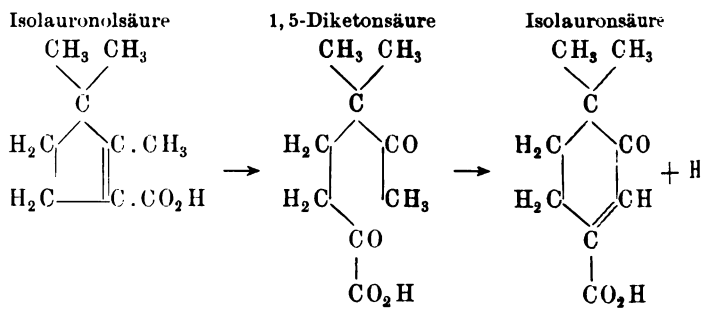
Ferner haben Perkin und Yates[1]) aus den entsprechenden säuren bzw. ihren Laktonen stereomere Brom- und Chlorderivat Hexahydroxylylsäure dargestellt.

Derivate der Dimethyl-1,1-cyklohexancarbonsäure-4 die Isolauronsäure, $C_9H_{12}O_3$, Dihydroisolauronsäure, C_9 und Tetrahydroisolauronsäure, $C_9H_{16}O_2$, welche nach Bl folgende Konstitution besitzen:



Die Isolauronsäure, welche somit Dimethyl-1,1-cyklohexe on-2-carbonsäure-4 wäre, entsteht durch Oxydation der Isolauronol mit Kaliumpermanganat bei niederer Temperatur (Königs und Mey sie wurde von Perkin jun.[4]) als Ketonsäure charakterisiert. kristallisiert aus heißem Wasser in schönen strohgelben Nadeln Schmelzp. 133°. Das Oxim schmilzt bei 97 bis 98°.

Da die Isolauronolsäure (S. 563) den Fünfring enthält, ent die Isolauronsäure unter intermediärer Aufspaltung des Ringes, i zunächst eine aliphatische 1,5-Diketonsäure entsteht, welche dann Beteiligung der endständigen Methylgruppe zu einer Cyklohe carbonsäure kondensiert wird:

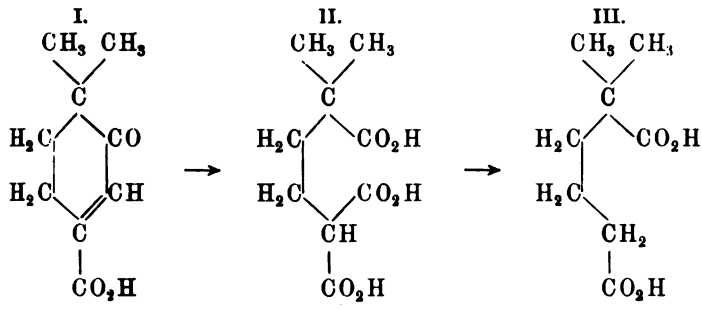


Durch Oxydation mit Natriumhypobromit geht die Isolauronsäur in eine dreibasische Säure, die $\alpha\alpha$-Dimethylcarboxyadipinsäure (II.)

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 79, 1373 (1901). — [2]) Bull. soc. chim [3] 2 (1899). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 3467 (1894). — [4]) Journ. Soc. 73, 796 (1898).

welche beim Erhitzen unter Kohlendioxydabspaltung in $\alpha\alpha$-Dimethyladipinsäure (III.) verwandelt wird:



woraus ihre Konstitution hervorgeht. Durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure geht sie in p-Xylylsäure über (Königs und Meyer), was bei der obigen Konstitution eigentümlich ist, da diese Reaktion wieder eine Umlagerung voraussetzt.

Dihydroisolauronsäure (Konstitution s. oben) ist Dimethyl-1,1-cyklohexanon-2-carbonsäure-4 (Blanc). Sie entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Lösung der Isolauronsäure (Perkin jun.) und kristallisiert aus Wasser in prismatischen Nadeln, welche nach vorherigem Sintern bei 88 bis 89° schmelzen.

Wird Dihydroisolauronsäure mit Natrium und Alkohol reduziert, so erhält man nebeneinander die Tetrahydroisolauronsäure (Konstitution s. oben), welche Dimethyl-1,1-oxy-2-cyklohexancarbonsäure-4 wäre, sowie ihr Lakton, das Isolauronolid, $C_9H_{14}O_2$ (Blanc). Erstere schmilzt bei 142 bis 143°, letztere bei 53 bis 54°. Diese Körper waren schon früher von Karl Meyer[1]) erhalten, aber nicht näher untersucht worden.

Derivate der Dimethyl-1,1-cyklohexandion-3,5-carbonsäure-6 sind der Dimethylhydroresorcincarbonsäuremethylester (Schmelzp. 102°) sowie -äthylester (Schmelzp. 75°), welche durch Kondensation von Natriummalonsäureester mit Mesityloxyd entstehen (S. 415) und beim Verseifen unter Kohlendioxydabspaltung Dimethylhydroresorcin liefern (Vorlander[2]).

Dimethyl-1,3-cyklohexancarbonsäure-5, $(CH_3)_2C_6H_9.CO_2H$, entsteht aus Dimethyl-1,3-jod-5-cyklohexan mittels Magnesium und Kohlendioxyd (Zelinsky[3]). Sie ist ölig, siedet unter 15 mm bei 139°, und liefert ein Amid, $C_9H_{17}NO$, welches bei 154° schmilzt.

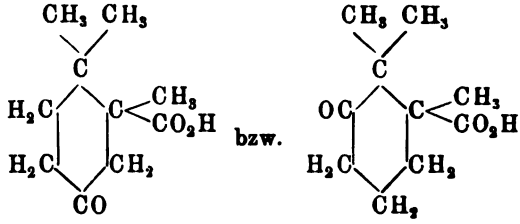
Hexahydrocuminsäure, Isopropyl-1-cyklohexancarbonsäure-4, $C_3H_7.C_6H_{10}.CO_2H$, aus Cuminsäure mit Natrium und Amylalkohol erhalten, schmilzt bei 94 bis 95° und wird beim Destillieren in ein Gemisch von Stereomeren verwandelt, eine Umwandlung, der auch

[1]) Inaug.-Diss. München (1895). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 294, 300 (1897). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2689 (1902).

andere 1,4-Alkylcyklohexancarbonsäuren bei höherer peratur zu unterliegen scheinen (Markownikow[1]). Das der Hexahydrocuminsäure schmilzt bei 170°.

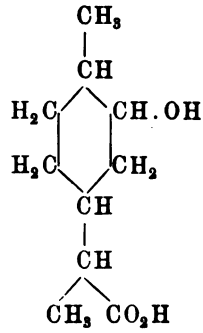
Von der Trimethyl-1,1,2-cyklohexancarbonsäure-2 leiten sic Trimethyl-1,1,2-cyklohexandion-3,5-carbonsäure-2-e $(CH_3)_3C_6H_4O_2.CO_2C_2H_5$, (Schmelzp. 94°), welcher aus Mesityloxy Natriummethylmalonsäureester entsteht (Croßley[2]), sowie einige aus erhältliche Derivate ab.

Eine Trimethyl-1,1,2-cyklohexanon-4(oder -6-)car säure-2 stellt die Camphonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, dar, welche Lapw und Chapman[3]) durch Erhitzen von α-Bromcampholid mit lauge erhielten und der sie die Konstitution



beilegten. Sie kristallisiert aus Essigester in anscheinend dimor Prismen vom Schmelzp. 194° und liefert ein Oxim, $C_9H_{15}(NOH).C$ sowie ein Semicarbazon, $C_9H_{15}(N_2H.CO.NH_2).CO_2H$, welch 125 bis 127° bzw. 222 bis 223° schmelzen.

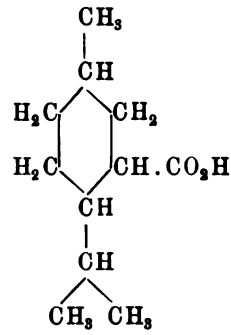
Eine Oxycarbonsäure mit dem Carboxyl in der Seitenkette i von Semmler[4]) aus Dihydrocarvoxid-Hydroxylamin durch Koche Kalilauge erhaltene Methyl-1-oxy-2-methoessigsäure-4, $C_{10}H$ welcher die Konstitution



beigelegt worden ist. Sie gibt mit Carbanil ein Urethan vom Sch punkt 227° und geht, mit Chromsäure oxydiert, in eine Ketons $C_{10}H_{16}O_3$, über, deren Semicarbazon, $C_{10}H_{19}N_3O_3$, bei 178 bis schmilzt.

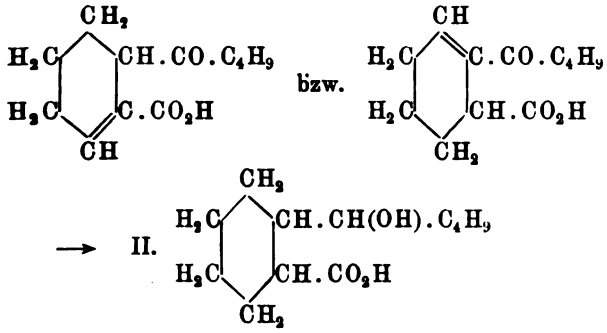
[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 57, 95 (1898). — [2]) Journ. Chem. S 138 (1901). — [3]) Ibid. 77, 446 (1900). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. G 768 (1903).

enthancarbonsäure-3, $C_{11}H_{20}O_2$, von der Konstitution



von Zelinsky[1]) aus Menthylbromid vermittelst Magnesium und dioxyd dargestellt. Sie ist linksdrehend und kristallisiert aus ntem Methylalkohol in Nadeln, welche bei 65° schmelzen.

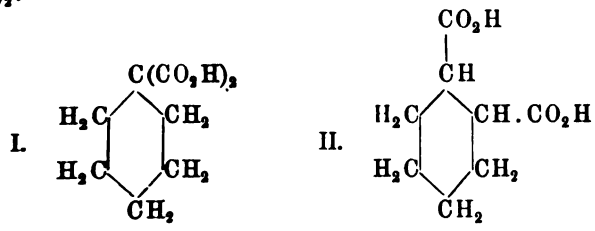
urch Reduktion der Sedanonsäure, von der Konstitution (I.), er- Ciamician und Silber[2]) die 2'-Pentylol-1-cyklohexan- nsäure-2 (II.):



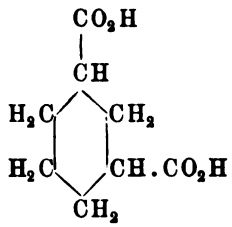
re schmilzt bei 131° und geht leicht in ihr Lakton über.

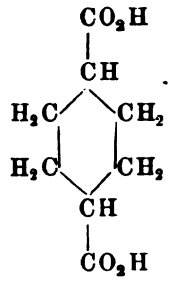
b) Dicarbonsäuren.

ie vier strukturisomeren Cyklohexandicarbonsäuren, C_6H_{10} $)_2$:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 4417 (1902). — [2]) Ibid. **30**, 492, 501, 424, 1427 (1897).

III. 

IV. 

sind sämtlich bekannt. Von denselben tritt die Cyklohe dicarbonsäure-1,1 (Formel I.) bei der Synthese von Cyklol monocarbonsäure (S. 684) aus 1,5-Dibrompentan und Natriumm säureester als Zwischenprodukt auf (Haworth und Perkin[1]), ist nicht näher untersucht worden.

Die drei übrigen Dicarbonsäuren des Cyklohexans sind A. v. Baeyer im Laufe seiner ausgedehnten Untersuchungen übe Hydrierungsprodukte der drei Benzoldicarbonsäuren erhalten w und schon im theoretischen Teil bezüglich der Darstellung ausfül behandelt (vgl. S. 39, 45 u. 48). Hier folgt die nähere Beschrei derselben.

Cyklohexandicarbonsäure-1,2, Hexahydrophtalsä wurde von v. Baeyer[2]) in zwei Modifikationen, der cis- und der t Form erhalten. Von denselben ist die cis-Form wegen Symmetri Moleküls (Formel 1. unten) inaktiv, die trans-Form racemisch (For und 3. unten):

1. $\frac{XX}{\quad}$; 2. $\frac{X}{X}$; 3. $\frac{X}{X}$.

cis-Hexahydrophtalsäure entsteht als Anhydrid Erhitzen des Anhydrids der trans-Säure während 7 bis 8 Stund 210 bis 220°. Sie kristallisiert aus Wasser in kurzen viers Prismen, welche bei 192° unter Bildung ihres Anhydrids schm Beim Erhitzen mit Salzsäure geht sie in die trans-Säure über.

Das Anhydrid, $C_6H_{10}(CO)_2O$, schmilzt bei 32°.

Die racemische Form der trans-Hexahydrophtalsäur steht durch Reduktion des Dihydrobromids der $\Delta^{2,6}$-Dihydrophts oder des Hydrobromids der Δ^4-Tetrahydrophtalsäure mit Na amalgam. Aus Wasser werden Blättchen, aus Aceton monosymme Nadeln vom Schmelzp. 215° erhalten. Die Säure geht bei der B lung mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid, $C_6H_{10}(CO)_2O$, über, v bei 140° schmilzt und sich beim längeren Erhitzen in das An

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2248 (1893); Journ. Chem. S 103 (1894). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **258**, 145 (1890); **269**, 145 (189

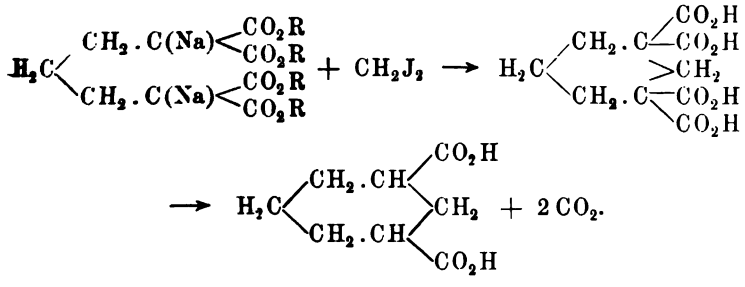
r cis-Säure verwandelt. Der Dimethylester, $C_6H_{10}(CO_2CH_3)_2$, ilzt bei 33°, der Monomethylester, $C_6H_{10}(CO_2CH_3).CO_2H$, bei (Werner und Conrad[1]), das Monamid, $C_6H_{10}(CO.NH_2)CO_2H$, 196°. Letzteres bildet aus Aceton körnige Kristalle.

Die trans-Cyklohexandicarbonsäure-1,2 wurde von Werner und nrad vermittelst des Chininsalzes in die aktiven Komponenten alten; es scheidet sich das neutrale Salz der d-Säure zuerst aus. aktiven Säuren fallen beim Abkühlen ihrer heißen, wässerigen ungen als fein kristallinische Pulver aus und schmelzen bei 179 183°. Sie zeigen ein geringeres Kristallisationsvermögen und sind llen Lösungsmitteln leichter löslich als die racemische Verbindung. Drehung beträgt $[\alpha]_D = +18{,}2$ bzw. $-18{,}5$.

Die Anhydride der aktiven Säuren werden leicht beim Erhen mit Acetylchlorid bis zum Auflösen der Säuren erhalten. Sie tallisieren besser und schmelzen höher als das Anhydrid der mischen Säure; aus warmem Essigester erhält man sie in großen, seitigen Tafeln vom Schmelzp. 164°. $[\alpha]_D$ beträgt für das ydrid der d-Säure $-76{,}7$, für das der l-Säure $+75{,}8°$ (vgl. 88).

Die Dimethylester der aktiven Säuren sind ölig, die Monothylester kristallisieren schwierig und bilden radial angeordnete tallnadeln, welche bei etwa 39° schmelzen und aktiv sind.

Cyklohexandicarbonsäure-1,3 oder Hexahydroisophtalure wurde zuerst von Perkin jun.[2]) durch Einwirkung von thylenjodid auf die Dinatriumverbindung des Pentantetracarbonsäureylesters erhalten. Der zunächst resultierende Cyklohexantetrarbonsäure-1,1,3,3-ester, welcher bei 243 bis 245° (Druck 50 mm) det, liefert beim Verseifen die Tetracarbonsäure-1,1,3,3. Diese tallisiert aus heißem Wasser in schönen Säulen, welche sich bei 218° 220° zersetzen, indem Kohlendioxyd abgegeben wird und Cyklohandicarbonsäure-1,3 entsteht:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 3046 (1899). — [2]) Journ. Chem. Soc. 798 (1891).

Ferner erhielten Perkin und Prentice[1]) letztere Säure au synthetischem Wege durch Einwirkung von Trimethylenbromid au Dinatriumpropantetracarbonsäureester, Verseifung und Kohlendioxy abspaltung aus der somit erhaltenen, mit der obigen identischen Tetra carbonsäure.

Cyklohexandicarbonsäure-1,3 entsteht ferner, wie v. Baeyer un Villiger[2]) fanden, durch Hydrierung der Isophtalsäure mit Natrium amalgam, unter Einleitung von Kohlendioxyd in die auf 100° erhitz Lösung, Addition von Bromwasserstoff an das entstandene Gemenge v Tetrahydrosäuren und Reduktion der rohen bromierten Säure m Natriumamalgam.

Die in verschiedener Weise erhaltene Cyklohexandicarbonsäure-1, tritt in zwei Modifikationen, der cis- und der trans-Form auf, welch vermittelst der Calciumsalze getrennt werden können, indem das Sal der cis-Säure in Wasser beinahe unlöslich, das der trans-Säure leich löslich ist. Die sterischen Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei de 1,2-Säure (siehe die schematische Darstellung der möglichen Form unter diesen). Auch hier stellt die cis-Form die inaktive, die tran Form eine racemische Verbindung zweier aktiver Säuren dar, die jedo noch nicht dargestellt worden sind.

Die cis-Cyklohexandicarbonsäure-1,3 ist im allgemein schwerer löslich als das Isomere. Sie scheidet sich aus heißer Sä säure in schönen Kristallen aus, die bei 161 bis 162° schmelzen, un gibt mit Acetylchlorid ein Anhydrid, $C_6H_{10}(CO)_2O$, vom Schmel punkt 187 bis 189° (vgl. S. 377).

Die trans-Cyklohexandicarbonsäure-1,3, schmilzt b 118 bis 120° und ist durch Acetylchlorid in das Anhydrid der cis-Sä überführbar. Beide Säuren gehen beim Erhitzen mit Salzsäure zu Teil in die andere über.

Oxy-1-cyklohexandicarbonsäure-1,3 entsteht durch Anlag rung von Cyanwasserstoff an Cyklohexanon-3-carbonsäure[3]).

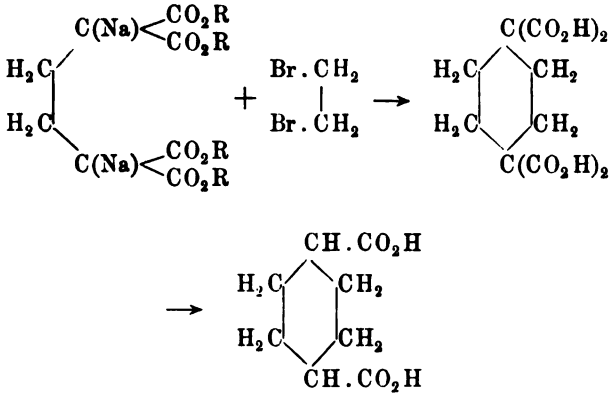
Ein Dioxy-1,3-derivat der Cyklohexandicarbonsäure-1,3 i schon S. 672 erwähnt worden.

Cyklohexandicarbonsäure-1,4. Diese Säure, welche ebenfall in zwei raumisomeren Formen auftritt (S. 334), die inaktiv und n spaltbar sein müssen, ist zuerst von Terephtalsäure ausgehend e halten worden (v. Baeyer[4]). Sie entsteht durch Reduktion ver schiedener Hydrobromide der Di- und Tetrahydroterephtalsäuren.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 59, 990 (1891). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 27 255 (1893). — [3]) v. Baeyer und Tutein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2 2186 (1889). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 245, 170 (1888); v. Baeyer un Herb, ibid. 258, 1 (1890).

Synthetisch wurde die Säure durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Dinatriumbutantetracarbonsäureester (Mackenzie und Perkin jun.[1]) erhalten:



Die durch Verseifen ihres Esters zunächst resultierende Cyklohexantetracarbonsäure-1,1,4,4, welche bei 152 bis 153° schmilzt, geht beim höheren Erhitzen, unter Kohlendioxydabgabe, in ein Gemisch der beiden Cyklohexandicarbonsäuren-1,4 über, unter denen die trans-Säure überwiegt.

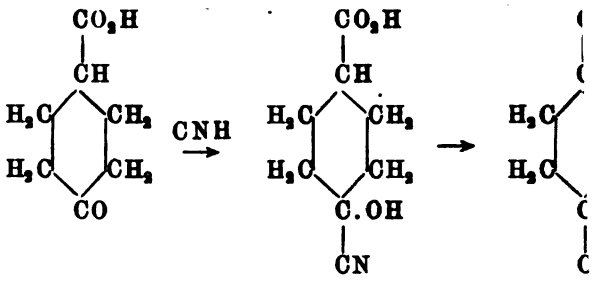
Die cis-Säure kristallisiert aus Wasser in großen, bei 161 bis 162° schmelzenden Kristallen. Die trans-Säure ist dagegen schwerer löslich, bildet, aus Wasser kristallisiert, kurze Prismen, welche gegen 300° schmelzen und sublimieren. Sie geht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in die cis-Säure über. Keine von beiden bildet ein Anhydrid.

Von den Dimethylestern, $C_6H_{10}(CO_2CH_3)_2$, schmilzt die der cis-Säure bei 71°, die der trans-Säure bildet aus heißem Wasser asymmetrische Tafeln oder Prismen.

Bei der Einwirkung von Brom auf die Chloride der Säuren entstehen zwei α-Bromcyklohexandicarbonsäuren-1,4, $C_6H_9Br(CO_2H)_2$, sowie zwei $\alpha\alpha$-Dibromcyklohexandicarbonsäuren-1,4, $C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$, welche leicht Bromwasserstoff abspalten und daher zur Darstellung ungesättigter Verbindungen dieser Reihe dienen können.

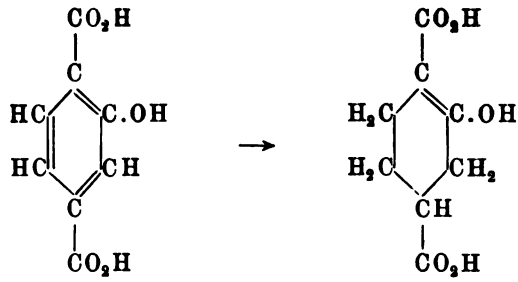
Durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an Cyklohexanon-4-carbonsäure-1 (S. 688) entstehen die Oxynitrile der cis- und trans-Cyklohexanol-4-dicarbonsäuren-1,4 (Perkin jun.[2]):

[1]) Journ. Chem. Soc. **61**, 175 (1892). — [2]) Ibid. **85**, 416 (1904).

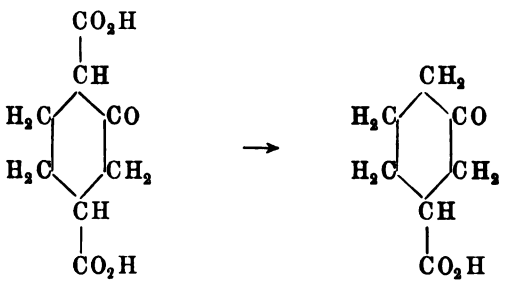


Die cis-Säure resultiert als überwiegendes Produkt
seifung des rohen Nitriles. Sie ist in Wasser leicht löslich,
daraus wasserfrei und schmilzt bei 168 bis 170°. Die t
wird aus dem aus rohem Nitril auskristallisierenden i
(Schmelzp. 140° nach vorherigem Sintern) gewonnen und
mit einem Molekül Wasser (Schmelzp. 228 bis 230° unter

Ein Monoketoderivat der Cyklohexandicarbonsäure-1
Δ_1-Tetrahydro-2-oxyterephtalsäure dar, welche auch
form auftreten könnte. Sie entsteht durch Reduktion der C
säure mit Natriumamalgam (v. Baeyer und Tutein[1]) u
β-Ketonsäure, beim Erhitzen mit Wasser auf 60° unter K
abspaltung in Cyklohexanon-3-carbonsäure-1 verwandelt.



bzw.



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 2180 (1889).

Anlagerung von Cyanwasserstoff an Cyklohexandion-1, 4
en des bei 180° schmelzenden Cyanhydrins entsteht die
·cyklohexandicarbonsäure-1, 4, $C_6H_8(OH)_2(CO_2H)_2$[1]).
näher untersucht worden. Ihr Baryumsalz, $C_8H_{10}O_6Ba$
, kristallisiert aus heißem Wasser in Prismen oder Nadeln.
ıexandion-2, 5-dicarbonsäure-1, 4, $C_6H_6O_2(CO_2H)_2$,
ıolform stellt die theoretisch wichtige Succinylbernstein-
(S. 35). Sie wird durch vorsichtiges Verseifen des Äthyl-
ıs der berechneten Menge verdünnter Natronlauge erhalten
mikroskopische Nadeln, welche bei etwa 200° ohne zu
ıter Kohlendioxydabgabe in 1, 4-Diketohexamethylen (Cyklo-
4) übergehen.

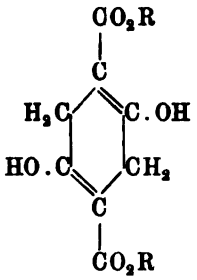
ıthylester, $C_6H_6O_2(CO_2CH_3)_2$, schmilzt bei 152°.

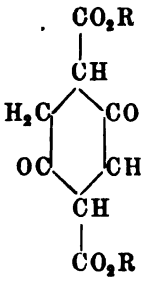
thylester, Succinylbernsteinsäureester, $C_6H_6O_2$
ist seit längerer Zeit bekannt[2]). Derselbe entsteht durch
von Kalium, Natrium bzw. Natriumäthylat auf Bernstein-
Herrmann[3]). Dabei kondensieren sich, wie schon früher
9) angegeben, zwei Moleküle des letzteren unter Abgabe
aneinander. In gleicher Weise kondensiert sich Brom-
r[4]), sowie Jodacetessigester. Der Ester ist in Terephtal-
hrbar (S. 38); im Gegenteil ist er auch durch Reduktion
ıyterephtalsäureester erhalten worden (v. Baeyer[5]).

ırstellung des Succinylbernsteinsäureesters erhitzt man
reester (100 g) mit einer Auflösung von Natrium (27 g) in
kohol (150 ccm) während 40 Stunden bei 110° am Rück-
Nach dem Eindampfen wird der Rückstand in wenig
enommen, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, und
s Alkohol kristallisiert (Ausbeute etwa 85 g).

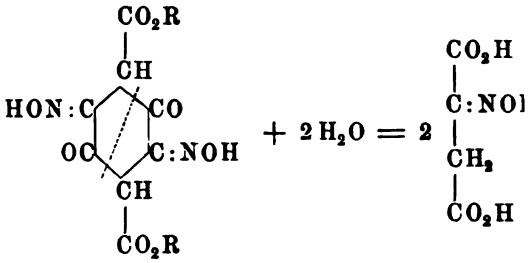
cinylbernsteinsäureester bildet hellgrüne, trikline Prismen
, flache Nadeln, welche bei 126 bis 127° schmelzen, blau
und in Natronlauge löslich sind. Ihre Lösung wird von
tief kirschrot gefärbt. Diese Reaktionen zeigen, daß der
tens zum Teil in der Enolform (Formel I.) auftritt[6]):

. deutsch. chem. Ges. **22**, 2176 (1889). — [2]) Vgl. Fehling, harm. **49**, 186 (1844); Remsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. . — [3]) Ann. Chem. Pharm. **211**, 306 (1882); Ber. d. deutsch. , 1411 (1883); **19**, 2229 (1886); v. Baeyer, ibid. **19**, 432 (1886); ıd Noyes, ibid. **22**, 2168 (1889); Duisberg, ibid. **16**, 133 ,rd, ibid. **16**, 134 (1883); Wedel, Ann. Chem. Pharm. **219**, 94 bid. **245**, 74; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1282 (1889). —) (1886). — [6]) Vgl. Hantzsch und Herrmann, ibid. **20**, 2801)84 (1888); Hantzsch und Zeckendorff, ibid. **20**, 1308 Ann. Chem. Pharm. **258**, 264 (1890); Claisen, ibid. **291**, 46 , Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 956 (1897).

I. 

II. 

Für die Ketoform (II.) spricht der niedrige Schmelzpt führung in Diketohexamethylen, sowie die Bildung eine verbindung (Hantzsch und Herrmann), bei der Ei nascenter salpetriger Säure. Da jene mit Wasser glatt bernsteinsäureester übergeht, muß sie die Formel:



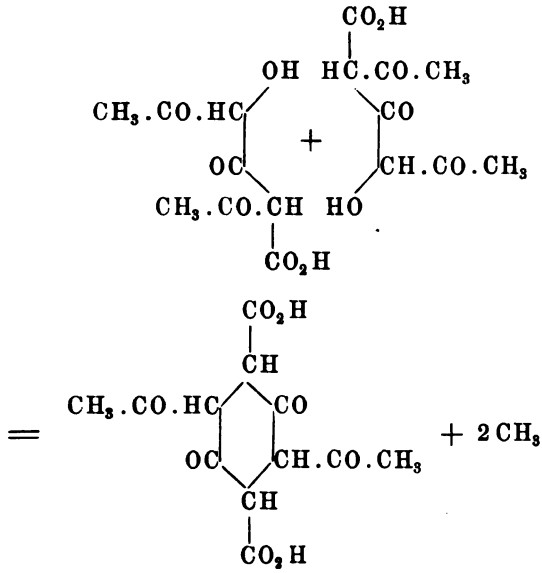
haben: andererseits wird dadurch der Beweis für die Konstitution des Esters gebracht.

Vermittelst Hydroxylamin wird Succinylbernsteinsäu gleichzeitiger Oxydation und Kohlendioxydabspaltung in C carbonsäureester übergeführt (Jeaurenaud[1]). Mit Pl werden Bishydrazoverbindungen zweier strukturisomerer phtalsäureester[2]) gebildet.

Bei Behandlung von Natriumsuccinylbernsteinsäureest chlorid entsteht ein 1,4-Diacetylderivat, $C_6H_4($ $(CO_2C_2H_5)_2$, welches bei 168 bis 169° schmilzt[3]). Ein zw welches das 3,6-Derivat darstellt, wird durch Konden Moleküle Oxydehydracetsäure mit konzentrierter Salzsäur

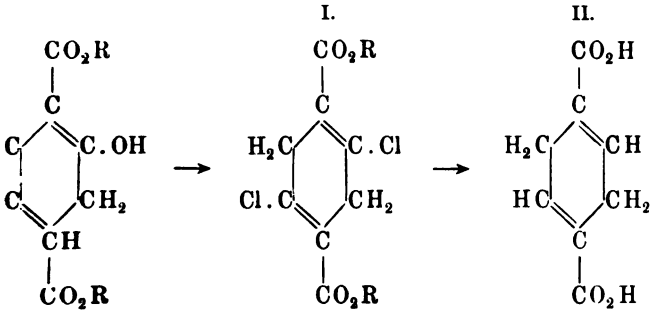
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 1283 (1889). — Bülow, ibid. 17, 2053 (1884); v. Baeyer, Jay und Jack 2690 (1891); v. Baeyer und v. Brüning, ibid. 24, 2692 Kishner, ibid. 26, Ref. 590 (1893). — [3]) Wedel, Ann. Chem 86 (1883); v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 4 [4]) Feist, ibid. 25, 319 (1892).



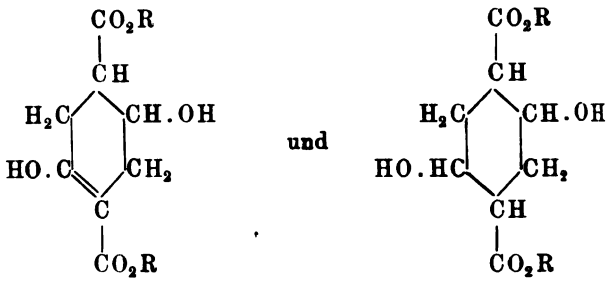
ein gelbes Kristallmehl vom Zersetzungspunkt 246° dar.

Verwandlung des Succinylobernsteinsäureesters in Terephtal-
ıre früher (S. 36) erwähnt. Durch Behandlung mit Phosphor-
orid geht derselbe successive in Dichlor-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephtal-
ır (I.) über und durch Reduktion und Verseifung resultiert
$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure (Levy und Curchod[1]):



ch Einwirkung von Natriumamalgam auf den Succinylbern-
eester entstehen gleichzeitig Tetrahydro- und Hexahydro-
rephtalsäureester, von den Formeln (Stolle[2]):

ır. d. deutsch. chem. Ges. 22, 2106 (1889). — [2]) Ibid. 33, 390



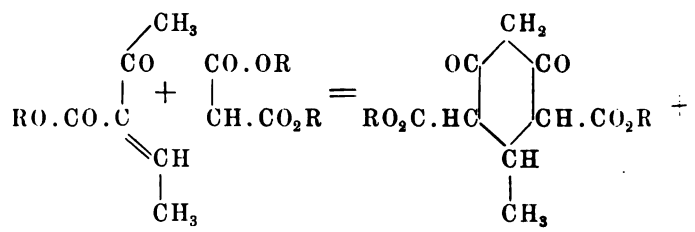
Erstere Verbindung ist ein Öl, welches bei 218 bis 220° (Druck 1: siedet; der Hexahydrodioxy-2,5-terephtalsäure-1,4-este stallisiert aus Alkohol und schmilzt bei 135 bis 136°.

Durch Einführung von ein bzw. zwei Atomen Natrium in nylbernsteinsäureester und Einwirkung von Alkyljodiden au Natriumverbindungen entsteht eine Reihe c-Alkylderivate der Suc bernsteinsäure (v. Baeyer[1]), auf deren Bedeutung für die Sy homologer Cyklohexanderivate früher (S. 146 u. 415) hingewiesen

Unter den **homologen Cyklohexandicarbonsäuren** und Derivaten seien folgende hervorgehoben:

Methyl-1-cyklohexandicarbonsäure-2,2, $CH_3.C_6H_9(C$ welche durch Verseifung ihres aus 1,5-Dibromhexan auf Natriumm säureester entstehenden Esters entsteht, schmilzt bei 147°[2]).

Methyl-5-cyklohexandion-1,3-dicarbonsäureester $CH_3.C_6H_5O_2(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht durch Zusammenbringen gl Moleküle Äthylidenacetessigester und Malonsäureester mit einem M Kaliumalkoholat (Knövenagel[3]).

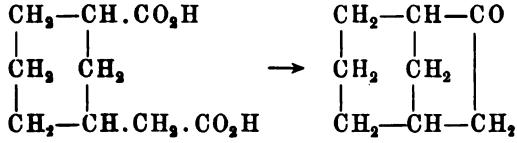


Er kristallisiert aus Benzol in flachen Kristallen, die bei 85° schm aus Wasser mit zwei Molekülen Kristallwasser und dem Schmelz

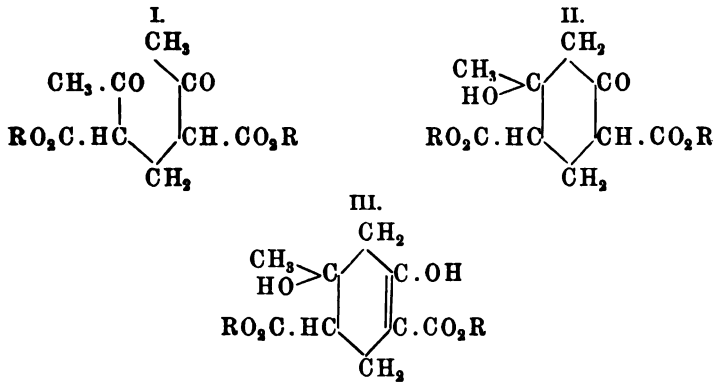
Hexahydrohomoisophtalsäure, Cyklohexanessig-3 bonsäure-1, $C_6H_{10}<^{CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$, wurde von Komppa und H

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2122 (1892); **26**, 232 (1893 [2]) Haworth und Perkin jun., ibid. **26**, 2246 (1893); Freer und Pe Journ. Chem. Soc. **53**, 202, 216 (1888). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ge 2344 (1894). — [4]) Ibid. **36**, 3610 (1903); vgl. Hirn, Diss. Helsingfors

durch Hydrierung von Homoisophtalsäure mit Natriumamalgam unter Einleitung von Kohlendioxyd, Addition von Bromwasserstoff an die rohe ungesättigte Säure und Reduktion des Hydrobromids erhalten. Es entstehen eine leichtlösliche cis- und eine schwerlösliche trans-Säure. Letztere kristallisiert aus Wasser in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 156 bis 158°. Durch Destillation des Calciumsalzes der beiden Säuren (die cis-Säure schmilzt unscharf bei 125 bis 132°) entsteht Bicyklo-[1, 2, 3]-oktanon-6 (siehe dieses):



Durch Einwirkung von Aldehyden und Acetessigester in Gegenwart von Piperidin entstehen nach Rabe und Elze[1]), wahrscheinlich unter intermediärer Bildung von Alkylenbisacetessigestern (I.), Oxyketondicarbonsäureester (vgl. S. 92 u. 414), welche Tautomerie zeigen und in zwei Modifikationen, einer Ketoform (II.) und einer Enolform (III.) auftreten, z. B. aus Methylenbisacetessigester:

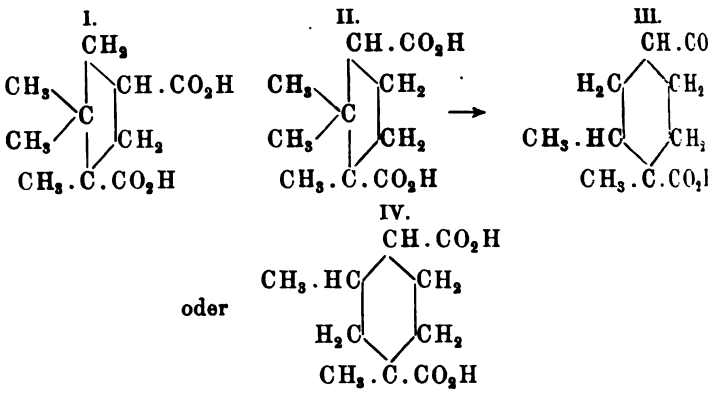


In betreff der Aufklärung der interessanten Tautomerieerscheinungen wird auf die zitierte Quelle verwiesen.

Als Dimethyl-1, 6 (bzw. 1, 5)-cyklohexandicarbonsäure-1, 3 faßte Perkin jun.[2]) eine beim Schmelzen der d-Camphersäure mit Ätznatron in kleiner Menge entstehende isomere Säure, $C_{10}H_{16}O_4$, auf, welche gesättigt ist und aus heißem Wasser in sechsseitigen Tafeln vom Schmelzp. 119 bis 120° kristallisiert. Bei der Aufstellung ihrer Konstitution ging er von seiner Camphersäureformel (I.) aus. Legt man ihr die nunmehr bewiesene Bredtsche Formel (II.) zugrunde, so wird die Säure eine der Formeln III. oder IV. erhalten:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **323**, 83 (1902); Rabe, ibid. **332**, 1, 22 (1904). — [2]) Journ. Chem. Soc. **73**, 1 (1898).



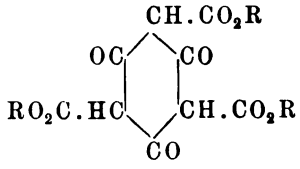
Danach würde sie entweder Dimethyl-1, 2- oder Dimethyl-1, 3-c hexandicarbonsäure-1, 4 sein.

c) Polycarbonsäuren.

Die Hexahydroderivate der höheren Polycarbonsäuren der B reihe sind, mit Ausnahme derjenigen der Mellitsäure, durch Hydri der letzteren nicht dargestellt, wohl aber, zum Teil als Derivate dem Wege der Synthese erhalten worden.

Cyklohexantricarbonsäure-1, 1, 4, $C_6H_9(CO_2H)_3$ [1]), en als Zwischenprodukt bei der Synthese der Cyklohexandicarbonsäu aus Dinatriumbutantetracarbonsäureester und Äthylenbromid schmilzt bei etwa 152 bis 153°.

Phloroglucintricarbonsäureester, $C_6H_3O_3(CO_2C_2H_5)_3$, den Ester der Cyklohexantrion-2, 4, 6-tricarbonsäure-1, 3, 5 dar. selbe entsteht durch Erhitzen von Natriummalonsäureester auf 1 145° (v. Baeyer[2]) oder durch Einwirkung von Zinkäthyl auf säureester[3]) und zeigt sich dem Succinylbernsteinsäureester du ähnlich, was mit der analogen Konstitution:



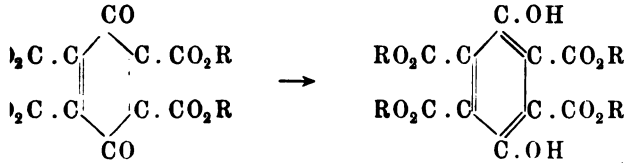
zusammenhängt.

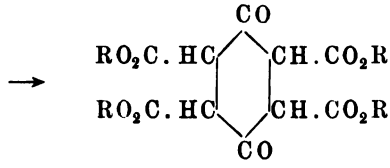
Die Cyklohexantetracarbonsäuren-1, 1, 3, 3 und -1. wurden schon (S. 703 und 705) im Anschluß an die daraus ent den Dicarbonsäuren erwähnt.

---

[1]) Perkin jun. und Mackenzie, Journ. Chem. Soc. **61**, 174 — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3457 (1885); Bally, ibid. **21** (1888); Goldschmiedt und Meißler, ibid. **23**, 270 (1890). — [3]) ibid. **19**, 2937 (1886).

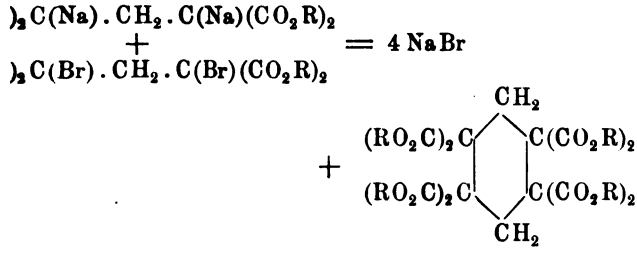
lohexandion-1,4-tetracarbonsäure-2,3,5,6-ester oder ohexamethylentetracarbonsäureester entsteht durch Reduktion ntetracarbonsäureester (Nef[1]) oder Hydrochinontetracarbon- r (v. Pechmann und Wolmann[2]) mit Salzsäure und Zinkstaub:



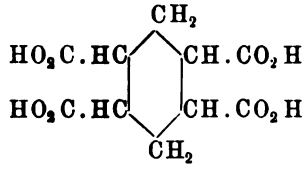


llisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 142 und verhält sich ebenfalls dem Succinylbernsteinsäureester ähnlich.

iesem Ester zugrunde liegende Diketonsäure leitet sich von lohexantetracarbonsäure-1,2,4,5 oder Hexahydropyro- e ab, welche von Perkin jun. und Gregory[3]) auf dem Wege ese erhalten worden ist. Durch Einwirkung von 1,3-Dibrom- racarbonsäureester auf Dinatriumpropantetracarbonsäureester unächst der Cyklohexanoktocarbonsäure-1,1,2,2,4,4, r als farblose, bei 46° schmelzende Substanz:



durch Verseifen resultierende Oktocarbonsäure, C_6H_4 scheidet sich aus Salzsäure in Kristallen aus, welche bei etwa · Kohlendioxydabspaltung schmelzen. Sie geht, höher (auf 230°) Cyklohexantetracarbonsäure-1,2,4,5, $C_6H_8(CO_2H)_4$ über:



. Chem. Pharm. 237, 35 (1887). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 897); Nef, loc. cit. — [3]) Journ. Chem. Soc. 83, 780 (1903).

und zwar entstehen dabei gleichzeitig die trans-Modifika Säure (Schmelzp. 175°) und das Anhydrid der cis-Säure, w 60° schmilzt. Das Gemisch der beiden Körper wird mit Toluol welches das Anhydrid löst, die trans-Säure dagegen nicht. Säure ist in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt bei 140°

Hydromellitsäuren. Durch Einwirkung von Natrium auf die Lösung von mellitsaurem Ammonium erhielt v. Baeye die Hexahydromellitsäure oder Cyklohexanhexacarbo 1, 2, 3, 4, 5, 6, $C_6H_6(CO_2H)_6$. Die Bildung dieser Säure findet statt, wenn man auf dem Wasserbad erhitzt und Kohlendioxy leitet[2]). Sie hat daher erhebliches historisches Interesse, wei der ältesten Cyklohexanderivate repräsentiert und das Pro ersten Versuches v. Baeyers zur Darstellung von Hydrobe säuren nach der später so ergiebigen Methode darstellt.

Die Hydromellitsäure ist eine in Wasser äußerst leicht hygroskopische Verbindung, welche undeutlich kristallisiert, st schmeckt und gegen Oxydationsmittel beständig ist. Beim mit konzentrierter Schwefelsäure entstehen Trimesinsäure (Ben tricarbonsäure), Prehnitsäure (Benzol-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäu phansäure (Benzol-1, 2, 4, 6-tetracarbonsäure) sowie Prehnomali Oxydihydrobenzol-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäure. Die Schwefelsä dabei als Oxydationsmittel:

$$C_6H_6(CO_2H)_6 + 3\,H_2SO_4 = \underset{\text{Trimesinsäure}}{C_6H_3(CO_2H)_3} + 3\,CO_2 + 3\,SO_2$$

$$C_6H_6(CO_2H)_6 + 3\,H_2SO_4 = \underset{\substack{\text{Prehnitsäure;}\\ \text{Mellophansäure}}}{C_6H_2(CO_2H)_4} + 2\,CO_2 + 3\,SO_2$$

Beim Aufbewahren erleidet die Hydromellitsäure eine Iso in die Isohydromellitsäure, $C_6H_6(CO_2H)_6$, welche eige Umwandlung rascher beim Erhitzen mit konzentrierter Salz 180° verläuft (v. Baeyer). Die Isohydromellitsäure ist auch leicht löslich, aber nicht zerfließlich; sie kristallisiert daraus harten, vierseitigen Prismen, die höher erhitzt schmelzen. Bein mit konzentrierter Schwefelsäure liefert sie dieselben Produk Hydromellitsäure.

Durch Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz en Hexamethylester, $C_6H_6(CO_2CH_3)_6$, welcher aus Weingei 125° schmelzenden Nadeln kristallisiert.

Die beiden Hydromellitsäuren stellten das erste Beispie cyklischen cistrans-Isomerie dar (vgl. S. 333), was historisc ist. Folgender Befund scheint einen Einblick in die Konfigu beiden Säuren zu geben.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **7**, 15 (1870); **166**, 325 (1873). Loon, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1272 (1895).

Bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf die methylalkoholische ung der Hydromellitsäure findet keine Methylierung statt. Dagegen mt die Isohydromellitsäure Methyl an einem Carboxyl auf.

Hieraus schließt van Loon, daß in ersterer eine sterische Hinde- g im Sinne des V. Meyerschen Gesetzes[1]) für die Esterifikation anden ist und nimmt an, daß in ihr sämtliche Carboxyle an der n Seite des Ringes vorhanden sind (Formelschema I.). Dagegen de aus der Bildung einer Methylestersäure aus Isohydromellitsäure rorgehen, daß sie ein Carboxyl auf der entgegengesetzten Seite der gebene enthalten würde (Formelschema II.):

$$\text{I. } \frac{\text{XXXXXX}}{\qquad}; \qquad \text{II. } \frac{\text{XXXXX}}{\text{X}}.$$

Übrigens sind bei der Cyklohexanhexacarbonsäure, wie beim Inosit 350) sieben inaktive und zwei aktive Modifikationen zu erwarten. in der Hydromellitsäure eine einheitliche Substanz vorhanden ist, ist dich, vielmehr deuten ihre Eigenschaften auf ein Gemenge hin. h sonst ist die V. Meyersche Regel bei den alicyklischen Poly- onsäuren allzu wenig geprüft, um zu darauf beruhenden Schlüssen berechtigen.

. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} der Cyklohexanreihe und Derivate.

1. Kohlenwasserstoffe.

Der Stammkohlenwasserstoff Cyklohexen oder Tetrahydro- nzol, C_6H_{10}, wurde zuerst von Baeyer[2]) durch Abspaltung von lwasserstoff aus Jodcyklohexan vermittelst siedenden Chinolins, später a Fortey[3]) aus Bromcyklohexan und von Markownikow[4]) aus lorcyklohexan erhalten; nach Brunel[5]) wird es vorteilhaft durch hitzen von Cyklohexanol mit Kaliumbisulfat dargestellt. Er stellt e bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch dar, welche bei 1,3° (Druck 764 mm) siedet. Eine Lösung derselben in Alkohol Tropfen auf 5 ccm) gibt bei vorsichtigem Zusatz des gleichen Volums ntrierter Schwefelsäure eine charakteristische gelbe Färbung.

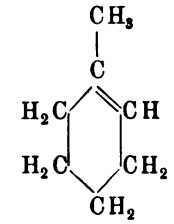
Das Cyklohexen zeigt, wie auch seine Homologen, das Verhalten es ungesättigten Kohlenwasserstoffs mit einer Äthylenbindung. logene werden addiert, unter Bildung von Dihalogenverbindungen Cyklohexans. Von Kaliumpermanganat wird es momentan an- riffen, und wenn die Oxydation vorsichtig geschieht, so entsteht lohexandiol-1, 2. Salpetersäure oxydiert Cyklohexen zu wenig

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 510 (1894). — [2]) Ibid. 25, 1037, (1892); 26, 229 (1893); Ann. Chem. Pharm. 278, 88 (1894). — [3]) Journ. n. Soc. 73, 933 (1898). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 302, 1 (1898). — ull. soc. chim. [3] 33, 270 (1905).

Adipinsäure und anderen Spaltungsprodukten. Natriumnitrit und Essigsäure verwandeln es in das bei 150° sich zersetzende Nitrosit $C_6H_{10}N_2O_3$, während es von Amylnitrit und Salpetersäure in Gegenwart von Essigsäure in das Nitrosat, $C_6H_{10}N_2O_4$, übergeführt wird, welches bei 150° unter Zersetzung schmilzt. Bei der Behandlung einer Mischung von Cyklohexen mit Acetanhydrid bzw. seiner Homologen mit Quecksilberoxyd und Jod entstehen Additionsprodukte der allgemeinen Form $R.CO.O.C_6H_{10}J$ (Brunel [1]).

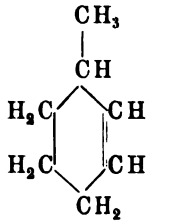
Von den Abkömmlingen des Methylcyklohexans mit einer Doppelbindung sind folgende vier Kohlenwasserstoffe möglich:

Methyl-1-cyklohexen-1



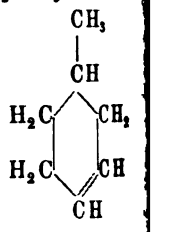
I.

Methyl-1-cyklohexen-2



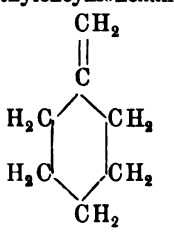
II.

Methyl-1-cyklohexen-3



III.

Methylencyklohexan



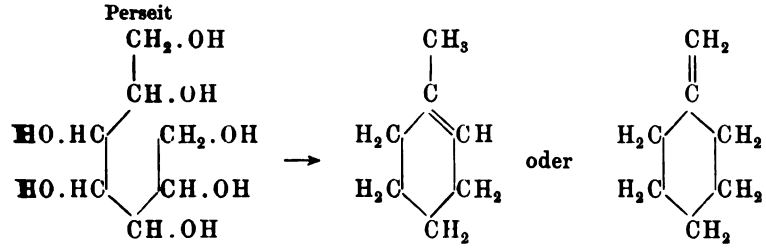
IV.

Methylcyklohexene sind durch Abspaltung von Wasser aus den Methylcyklohexanolen bzw. von Halogenwasserstoff aus den Monohalogenderivaten des Methylcyklohexans erhalten worden [2]); zum Teil stellen sie, teils wegen Unreinheit des Ausgangsmateriales, teils weil die Abspaltung bei der unsymmetrischen Struktur des Kernes in verschiedener Richtung erfolgen könnte, Gemenge dar, oder es ist ihre Konstitution, was die Lage der doppelten Bindung betrifft, nicht klargestellt. Synthetisch ist ein Methylcyklohexen von Maquenne [3]) durch Behandlung von Perseit mit Jodwasserstoffsäure erhalten worden. Es könnte seiner

[1]) Bull. soc. chim. [3] **33**, 382 (1905). — [2]) Knövenagel, Ann. Chem. Pharm. **289**, 131 (1896); **297**, 113 (1897); Markownikow und Tscherdynzew, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 302 (1900); Derselbe und Stadnikow, ibid. **35**, 389 (1903); Derselbe und Prjewalsky, ibid. **35**, 1049 (1903); Kondakow und Schindelmeiser, Journ. prakt. Chem. [2] **61**, 485 (1900); Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2492 (1902); Wallach, ibid. **35**, 2822 (1902); Chem. Centralbl. **1903**, I, 329; Markownikow und Stadnikow, Ann. Chem. Pharm. **336**, 310 (1904). — [3]) Ann. chim. phys. [6] **28**, 270 (1893).

bildung nach Methyl-1-cyklohexen-1 oder Methylencyklohexan (Formel IV.) sein:

Perseit



doch läßt sich dies, wie in anderen Fällen, nur durch Oxydationsversuche ermitteln, die noch ausstehen; eine Wanderung der doppelten Bindung, ist aber auch in diesem Falle nicht ausgeschlossen. Vielleicht stellt der Körper sogar ein Dimethylcyklopenten oder ein Cyklohepten dar.

Als Methyl-1-cyklohexen-1, $CH_3.C_6H_9$ (Formel I.), wird von Markownikow[1]) der aus tertiärem Methyl-1-cyklohexanol-1 mit gepulvertem Kaliumhydroxyd, oder aus tertiärem Methyl-1-amino-1-cyklohexan vermittelst salpetriger Säure erhaltene Kohlenwasserstoff angesprochen. Er stellt eine leicht oxydierbare Flüssigkeit von Terpentingeruch dar, welche unter 750 mm Druck bei 107,5° siedet und das spez. Gew. $D_0^{20} = 0{,}8005$ hat. Mit Schwefelsäure gibt er eine grüne, mit Salpetersäure eine blaugrüne Färbung. Er soll mit dem Methylcyklohexen (Heptin) von Maquenne (vgl. oben) identisch sein.

Methyl-1-cyklohexen-3 (Formel III. oben), entsteht durch Erhitzen des sauren Phtalsäureesters oder des Methylxanthogenates des Methyl-1-cyklohexanols-3 (Markownikow). Es ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit mit Acetylengeruch, welche bei 103° siedet und das spez. Gew. $D_0^{15} = 0{,}8041$, sowie, da es aus aktivem Material hergestellt ist, $[\alpha]_D = +110°$ zeigt. Bei der Oxydation wird β-Methyladipinsäure erhalten.

Methyl-1-cyklohexen-2 scheint noch nicht in reinem Zustande erhalten zu sein, obwohl mehrere Forscher[2]) es unter Händen gehabt haben. Im reinsten Zustande liegt wohl der Körper in dem Kohlenwasserstoff vor, ($[\alpha]_D = +81{,}47°$), welchen Zelinsky[3]) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Methyl-1-jod-3-cyklohexan bei 100 bis 120° erhalten hat; Siedep. 103 bis 103,5°; $D_4^{27} = 0{,}7937$. Zu erwähnen ist, daß Wallach[4]) aus dem aktiven Kohlenwasserstoff, welcher durch Einwirkung von Zinkchlorid auf Methyl-1-cyklohexanol-3 entsteht, ein Nitrosat, $C_7H_{12}N_2O_4$, erhalten hat, welches sich mit Piperidin zu dem gut kristallisierenden, bei 152 bis 153° schmelzenden

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36, 39 (1904); Markownikow und Prjewalsky, ibid. 35, 1049 (1903). — [2]) Vgl. die Literaturverzeichnisse auf der vorigen S. 716. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2493 (1902). — [4]) Ibid. 35, 2823 (1902).

Nitrolpiperidid, $C_7H_{11}(:NOH).NC_5H_{10}$, umsetzt. Seinem Siedep (106 bis 107°) und spez. Gew. (0,799) nach, ähnelt dieser Kohlenwa stoff dem Methyl-1-cyklohexen-3 von **Markownikow**, sowie Methylcyklohexen, welches **Zelinsky**[1]) durch Erhitzen von Meth jod-3-cyklohexan mit Dimethylanilin auf 180 bis 190° erhielt (Si 105,5 bis 106,5°; $D_4^{20} = 0{,}802$); nur dem Betrage der Drehung scheinen die Körper in erheblicherem Maße verschieden zu sein.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methyl-1-c hexanon-3 erhielt **Klages**[2]) ein Methyl-1-chlor-3-cyklohexen-2 (ode welches bei 76 bis 79° (Druck 29 mm) siedete und das spez. Gew. bei 18° zeigte.

Aus den entsprechenden 5-Cyklohexanolen haben **Knövena** und seine Schüler folgende Kohlenwasserstoffe dargestellt, in we die Stellung 5 für die doppelte Bindung angenommen wird, von d man aber nicht sicher weiß, ob sie einheitlich sind, da die W abspaltung in zwei Richtungen stattfinden könnte:

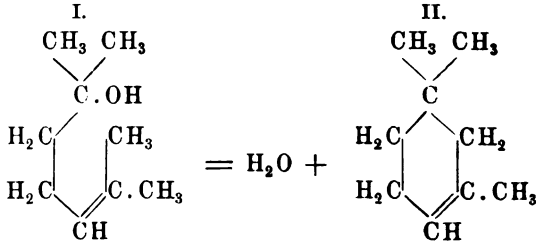
Dimethyl-1, 3-cyklohexen, $C_6H_8(CH_3)_2$, Siedep. 125°; = 0,8005.

Trimethyl-1, 1, 3-cyklohexen, $C_6H_7(CH_3)_3$, Siedep. 13 141°; $D = 0{,}7981$.

Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexen, $C_6H_8(CH_3)($ m-Menthen, Siedep. 169 bis 170°; $D_4^{16} = 0{,}8197$.

Mit dem Trimethyl-1, 1, 3-cyklohexen von **Knövenagel** i ist das **α-Cyklogeraniolen**, $(CH_3)_3C_6H_7$, welches **Tiemann Semmler**[4]) durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure au isomere aliphatische Geraniolen, C_9H_{16}, erhielten, und das seine dative Spaltung nach Trimethyl-1, 1, 3-cyklohexen-3 ist[5]).

Diese Konstitution wurde seitens **Harries** und **Weil**[6]) die Synthese bestätigt. Sie fanden nämlich, daß der aliphatisch gesättigte Alkohol 2, 6-Dimethylhepten-2-ol-6 (I.) bei der Einwi von Phosphorpentachlorid in ein Trimethylcyklohexen von den schaften des α-Cyklogeraniolens (II.) übergeht:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2493 (1902). — [2]) Ibid. **32**, (1899). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **297**, 113 (1897); vgl. v. **Braun**, ibid 176 (1901). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2727 (1893). — [5]) Tie und **Schmidt**, ibid. **33**, 3711 (1900). — [6]) Ibid. **37**, 848 (1904).

…siedet bei 139 bis 141° und hat bei 21,5° das spez. Gew. 0,7911. …Wallach[1]) liefert das α-Cyklogeraniolen ein Nitrosat, …N_2O_4, welches bei 103° schmilzt.

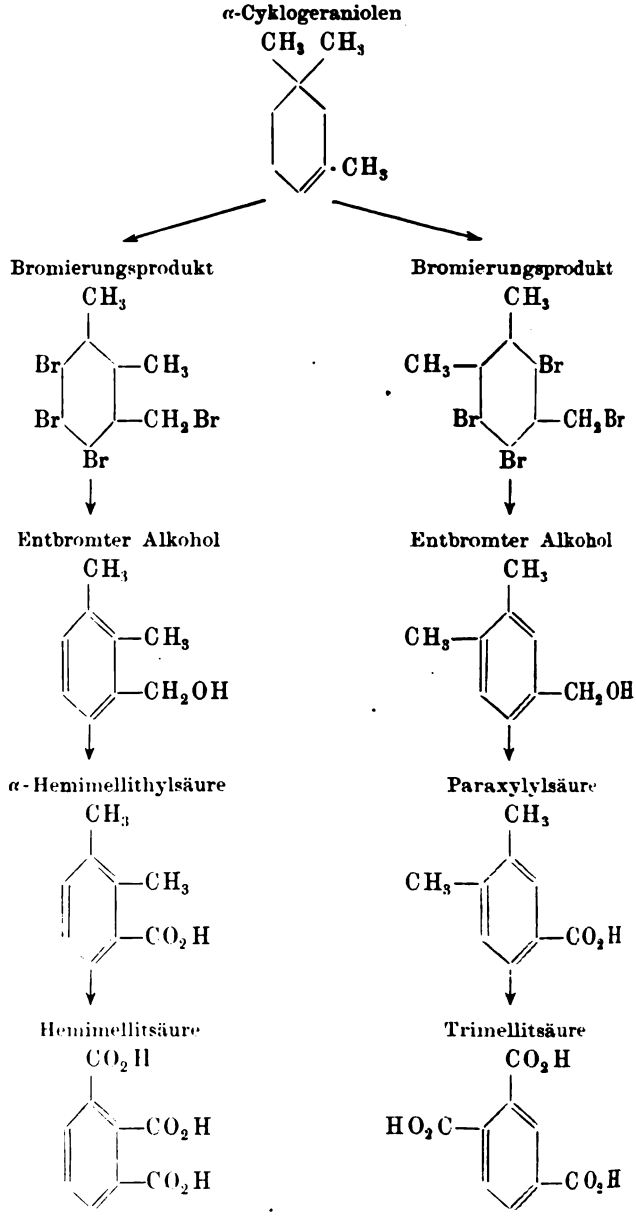
Bei der „erschöpfenden Bromierung", welche in der Einwirkung überschüssigem Brom auf die mit Bromwasserstoff gesättigten …nwasserstoffe unter Zusatz von etwas Jod und wochenlangem …n in zerstreutem Tageslicht besteht (v. Baeyer und Villiger[2]), α-Cyklogeraniolen in Derivate des Benzols verwandelt. Dieser …gewährt einen interessanten Einblick in den Mechanismus der …gerung, welche eine gem-Dimethylcyklohexanverbindung dabei …det. Da durch eine Reihe von Reaktionen einerseits Hemimellit-…, andererseits Trimellitsäure als Endprodukte erhalten wurden, so …t die Aufspaltung bzw. das Zusammenschweißen des Sechsringes Benzolring, unter Beteiligung der einen gem-Methylgruppe, in zwei …tungen statt (s. Formeln S. 720):

Das gewöhnliche d-Menthen-3, $C_6H_8(CH_3)(C_3H_7)$, ist Methyl-…opropyl-4-cyklohexen-3 und wurde 1839 von Walter[3]) ent-…t. Es entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, Phos-…pentoxyd oder Zinkchlorid auf Menthol, wird aber je nach den …tionsbedingungen mehr oder weniger unrein (vgl. unten) und mit …lelndem Drehungsvermögen von 0 bis etwa + 60 erhalten. Über …lbe liegt eine große Anzahl Untersuchungen[4]) vor; unter den …itaten derselben können nur die wichtigsten hier Erwähnung finden. Menthen kommt wahrscheinlich im Pfefferminzöl, ferner in dem …mianöl natürlich gebildet vor.

Um möglichst reines und einheitliches Menthen darzustellen, ver-…t man nach der Methode Tschugaeffs[5]) in folgender Weise. Die …h Eintragen von 16 g Natrium in eine siedende Lösung von 100 g …thol in 60 bis 70 g trockenes Toluol und nach 20stündigem Sieden

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **324**, 97 (1902). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. …2431 (1899). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **32**, 289 (1839). — [4]) Moriya, …n Chem. Soc. **39**, 79 (1881); Atkinson und Yoshida, ibid. **41**, 53 …2); Brühl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 142 (1892); Sieker und …mers, Chem. Centralbl. **1892**, II, 479; Berkenheim, Ber. d. deutsch. …n. Ges. **25**, 686 (1892); Andres und Andrejeff, ibid. **25**, 609 (1892); …aeyer, ibid. **26**, 824, 2267 (1893); Wagner, ibid. **27**, 1636 (1904); …an und Kremers, Chem. Centralbl. **1894**, II, 239; Tolloczko, ibid. …5, I, 543; Kondakow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1618 (1895); …ner, Chem. Centralbl. **1896**, I, 37, 108; **1900**, I, 958; Jünger und …es, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 314 (1896); Masson und Reychler, …29, 1843 (1896); Richtmann und Kremers, Chem. Centralbl. **1897**, …4; Slavinsky, ibid. **1897**, I, 1058; Labbé, Bull. soc. chim. [3] **19**, …(1898); Tschugaeff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3334 (1899); **35**, …Chem. Centralbl. **1904**, I, 1347; Konowalow, ibid. **1900**, I, 1101; …sky und Zelikow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3253 (1901); Mahla, …36. 484 (1903); Zelikow, Chem. Centralbl. **1904**, I, 1441. — [5]) Ber. …tsch. chem. Ges. **32**, 3333 (1899).



erhaltene Lösung von Mentholnatrium wird vom überschüssigen trium abgegossen und nach Hinzufügen von 250 ccm wasserfr Äther mit etwas mehr als der theoretischen Menge Schwefelkohlen allmählich unter Wasserkühlung versetzt. Es wird zu der hellbrau

keit in der Kälte die theoretische Menge Methyljodid hinzugesetzt, ach Beendigung der ziemlich energischen Reaktion einige Stunden at. Nach Zusatz von Wasser wird aus der oberen Schicht Äther oluol, zuletzt unter vermindertem Druck, entfernt und der Rück- in 100 ccm Alkohol gegossen. Nach kurzer Zeit erstarrt das zu einer Kristallmasse des Methylesters der Menthyl- ogensäure, $C_{10}H_{19}O.CS.SCH_3$, welcher in schönen, farblosen n vom Schmelzp. 39° kristallisiert. Er zerfällt bei der trockenen lation in Menthen und Merkaptan (S. 395). Die übergehende, ch gefärbte und äußerst übelriechende Flüssigkeit wird in einer ekühlten Vorlage gesammelt, und der Rückstand nach Entfernung üchtigen Bestandteile auf dem Wasserbade mehrmals destilliert, ach ein- bis zweistündigem Kochen über Natrium.

Das reine d-Menthen stellt eine wasserhelle, bei 167,9° (Druck im) siedende Flüssigkeit dar, vom spez. Gew. $D_4^{20} = 0{,}8122$ und Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +116{,}74$[1]).

Mit Nitrosylchlorid verbindet sich Menthen zu dem Nitroso- rid, $(C_{10}H_{18}NOCl)_2$, (Sieker und Kremers), welches, bei 127° alzend und mit $[\alpha]_D = +230{,}1$ (in Benzol: $c = 4{,}735$[1]), zur ifizierung desselben geeignet ist. Wird es mit alkoholischem Kali ht oder für sich auf 115° erhitzt, so geht es in das Nitroso- then (Urban und Kremers) vom Schmelzp. 62 bis 62,5° hugaeff) über. Letzteres ist das Oxim des p-Menthen-4-3 (S. 750), und entsteht demgemäß aus diesem Keton mit Hydroxyl- . Es gelang Tschugaeff[1]), dieses Keton vermittelst Natrium und hol zu reinem l-Menthol zu reduzieren. Durch die Existenz der e:

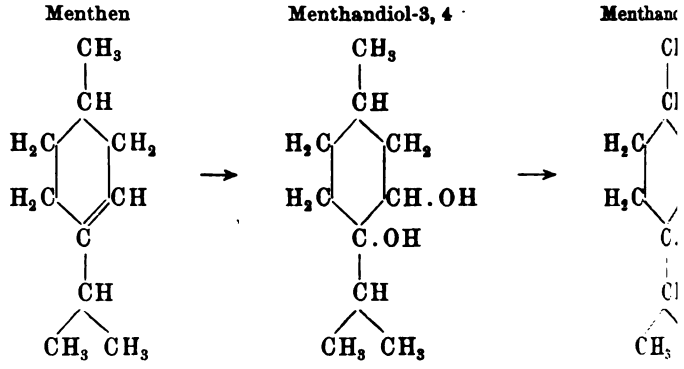
l-Menthol → d-Menthen → d-Menthennitrosochlorid → Menthen-4-on-oxim → Menthen-4-on-3 → l-Menthol,

lie Reinheit des d-Menthens und seine Konstitution sichergestellt. hl durch Reduktion des sogenannten Nitrosomenthens mit Zink- b und Eisessig (Urban u. Kremers), wie auch des Menthennitroso- rids (Tschugaeff) mit Natrium und Alkohol entsteht l-Menthyl- n (S. 614).

Schon früher wurde die Konstitution des Menthens durch eine hende Untersuchung von Wagner[2]) sicher festgestellt. Das wandte Präparat war allerdings durch Erhitzen von Menthylchlorid Anilin erhalten und daher nicht einheitlich, indem es eine Drehung von nur + 24,5 zeigte. Durch vorsichtige Oxydation mit ver- tem Kaliumpermanganat erhielt er zunächst den Menthenglykol, $H_{18}(OH)_2$, dann bei weiterer Oxydation einen Ketonalkohol, $C_{10}H_{17}O$; als Endprodukte der Oxydation lieferte letzterer dieselben Säuren

[1]) Tschugaeff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 1116 (1904); Chem. Zbl. 1904, I, 1347. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1636 (1894).

(S. 661), welche bei der Oxydation des Menthons entstehen, i Oxymenthylsäure sowie β-Methyladipinsäure, Essigsäure und l säure:



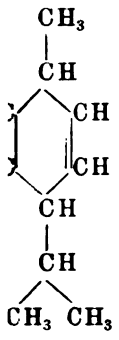
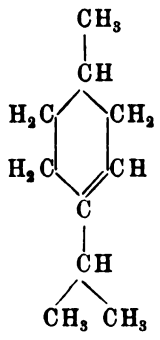
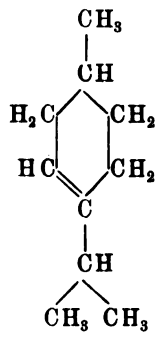
Ein Chlorderivat des gewöhnlichen Menthens, welches wah lich Chlor-3-menthen-3 ist, $C_{10}H_{17}Cl$, erhielten Jüng Klages[1]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf M Es siedet unter 35 mm Druck bei 110 bis 111° und ist in 3-Chl überführbar.

Isomere Menthene. Nach Tschugaeff[2]) ist nur da seiner oben erwähnten Methode dargestellte d-Menthen rein. I Menthol über die Halogenverbindungen erhaltene Menthen größtenteils aus dem obigen Menthen-3, welches durch sein Nitrosochlorid charakterisiert ist. Durch wasserabspaltende Mitt ein anderes Menthen, wahrscheinlich Menthen-4, $C_{10}H_{18}$, er welches ein öliges Additionsprodukt mit Nitrosylchlorid gibt. I derartiges durch Erhitzen von l-Menthol mit Bortrioxyd darge

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 314 (1896). — [2]) Chem. Ce 1904, I, 1348.

at wurde der Siedepunkt zu 167 bis 168,5°, D_4^{20} zu 0,8063 und ı + 5,12 erhalten.

in von Wallach[1]) aus l-Menthylamin erhaltenes isomeres ıen (S. 615), mit dem Siedep. 170 bis 171°, dem spez. Gew. 0,811) und dem $[\alpha]_D = +89{,}37$, ist mit keinem der obigen Körper ch. Tschugaeff faßt dieses Menthen als das strukturisomere en-2 auf. Die Konstitution der drei von Menthol sich ableitenenthene wäre daher die folgende:

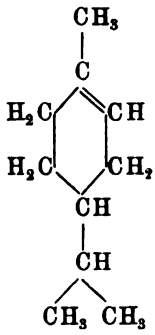
Menthen-2 -Menthylamin (Wallach)	Gewöhnliches Menthen-3 aus Menthol nach der Xanthogenatmethode (Tschugaeff)	Menthen-4 aus Menthol durch Wasserabspaltung (Tschugaeff)
		
ı 170 bis 171°; : 0,811 (18°)	Siedep. 167,9°; $D_4^{20} = 0{,}8122$	Siedep. 167 bis 168,5°; $D_4^{20} = 0{,}8063$

ie Konstitution des Menthens-2 soll auch einem Kohlenwasser-Cineolen, $C_{10}H_{18}$, zukommen[2]), welcher durch Erhitzen von mit stark konzentrierter Jodwasserstoffsäure und Phosphor in wart von Quecksilber entsteht. Es siedet bei 165 bis 167° und das spez. Gew. $D^{18} = 0{,}8240$. Die Darstellungsweise läßt beıten Zweifel gegen die ungesättigte Natur dieses Produktes aufn.

u erwähnen ist noch, daß Kondakow und Schindelmeiser[3]) lrehende Menthene sowie ein inaktives Menthen von ol ausgehend dargestellt haben, deren Einheitlichkeit und Konn jedoch nicht festgestellt sind.

arvomenthen, p-Menthen-1, entsteht aus Carvomenthyl- mit Chinolin (v. Baeyer[4]), oder von Carvomenthol mit Kalium- t (Wallach), und hat wahrscheinlich die Konstitution:

Ann. Chem. Pharm. 300, 278 (1898). — [2]) Thoms u. Molle, Chem. bl. 1904, I, 1350. — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] 67, 193 (1903). — d. deutsch. chem. Ges. 26, 824 (1893); vgl. Kondakow u. Lutschiurn. prakt. Chem. [2] 60, 273 (1899).

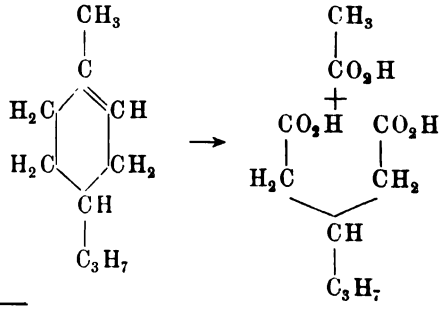


Es siedet bei 175 bis 176°. Ob es einheitlich oder mit Mer welches nebenbei entstehen könnte, verunreinigt ist, bleibt weiteres unentschieden.

Halogensubstitutionsprodukte des Carvomenthens stellen die Derivate der Limonene und des Dipentens dar, welche durch A von 1 Mol. Halogenwasserstoff entstehen. Sie werden unter den be den Kohlenwasserstoffen später behandelt.

Ein Nitroderivat des Carvomenthens wurde von Wallac Beschke[1]) durch Einwirkung von Salpetersäure ($D = 1{,}3$ α-Phellandrennitrit erhalten und als Trinitro-2, 5, 6-p-ment $C_{10}H_{15}N_3O_6$, angesprochen. Die Verbindung, welche zur Aufklärt Konstitution des α-Phellandrens gedient hat (S. 140), bildet aus äther schwach gelblich gefärbte, bei 136 bis 137° schmelzende P

Mit den Menthenen isomer ist Dihydrolimonen oder Dih phellandren, $C_{10}H_{18}$, welches Semmler[2]) von Limonenmono chlorid bzw. Phellandren ausgehend durch Reduktion mit Natriu Alkohol (Amylalkohol) darstellte. Das spez. Gew. beträgt 0.82 Siedepunkt ist je nach dem Ursprung 173 bis 174° bzw. 171 bi Als Oxydationsprodukt mit Kaliumpermanganat geben beide β-Isopropylglutarsäure und Essigsäure, weshalb Semmler sie fü tisch ansprach und ihnen folgende Konstitution des Carvomenthe erteilte:

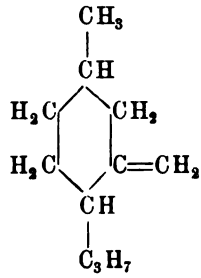


[1]) Ann. Chem. Pharm. **336**, 9 (1904). — [2]) Ber. d. deutsch. ch **36**, 1035, 1036 (1903).

Isomer mit den Menthenen sind ferner die beiden Dekananaphtene, $C_{10}H_{18}$, welche Markownikow und Rudewitsch[1]) durch Wirkung von Natriumacetat bei 250° bzw. von Chinolin auf die Monochloride des Dekannaphtens erhielten. Sie sieden bei 167,5 bis 169° bzw. 169 bis 171°.

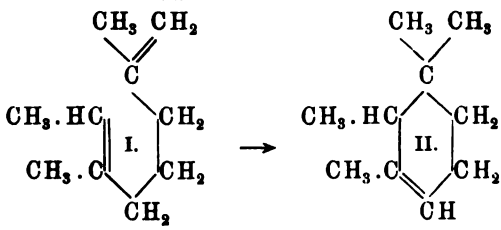
Über ein weiteres p-Menthen, das Thymomenthen, $C_{10}H_{18}$, welches durch Wasserabspaltung von Thymomenthol oder Hexahydrothymol entsteht, vgl. bei Brunel[2]).

Ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{11}H_{20}$ ist Methohexenthen, $C_{10}H_{18}:CH_2$, von der Konstitution:



Es wird aus Menthon vermittelst Magnesiummethyljodid (Grignard[3]), sowie durch Kohlendioxydabspaltung von der Menthan-oxy-3-essigsäure-3 (Wallach und Speranski[4]) erhalten und siedet bei 196 bis 197°.

Cyklodihydromyrcen wurde von Semmler[5]) von dem im Bayöl vorfindlichen olefinischen Terpen Myrcen ausgehend dargestellt. Myrcen nimmt, mit Natrium und Alkohol behandelt, zwei Atome Wasserstoff auf, unter Bildung des olefinischen Dihydromyrcens (I.), welches durch Kochen mit Eisessig und Schwefelsäure, unter Aufnahme von Wasser und nachherige Abspaltung desselben, in Cyklodihydromyrcen (II.) verwandelt wird:



Letzteres siedet bei 169 bis 172° und hat das spez. Gew. 0,828.

2. Aminoderivate der Cyklohexene und Homologen.

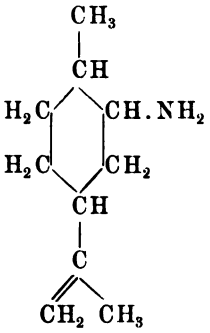
Von diesen Verbindungen sind bisher nur folgende Repräsentanten bekannt.

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 586 (1898); Chem. Centralbl. **1899**, I, 176. — [2]) Compt. rend. **142**, 252 (1905). — [3]) Chem. Centralbl. **1901**, II, 624. — [4]) Ibid. **1902**, I, 1294. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3128 (1901).

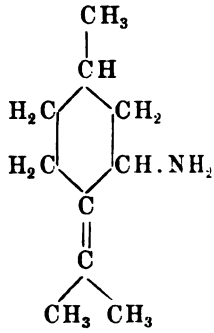
Trimethyl-1,3,3-amino-5-cyklohexen oder Isophorylan $(CH_3)_3.C_6H_6.NH_2$, wird durch Reduktion des Isoacetophorons (S. 746) erhalten (Knövenagel und C. Fischer[1]). Sein Benz derivat, $C_9H_{15}.NH.CO.C_6H_5$, bildet bei 122° schmelzende Na

Von den ungesättigten Aminen der Menthenreihe kennt Dihydrocarvylamin und Pulegonamin von der Konstitution:

Dihydrocarvylamin



Pulegonamin



Dihydrocarvylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, oder Amino-2-mentl 8,9, wurde zuerst von Goldschmidt[2]) durch Reduktion Carvoxim mit Natriumamalgam und später von Bach[3]) sowie Lampe[4]) durch Erhitzen von Carvon mit Ammoniumformiat erh Es wurde als das um zwei Atome Wasserstoff ärmere Carvyl $C_{10}H_{15}.NH_2$, angesprochen. Wallach[5]), welcher die Base durch duktion von Carvoxim mit Natrium und Alkohol darstellte, ermit ihre wahre Konstitution. Sie kommt sowohl inaktiv wie aktiv siedet bei 218 bis 220° und hat das spez. Gew. 0,8875 bei 20°. der Luft zieht die Base Kohlensäure lebhaft an.

Das Hydrochlorid, $C_{10}H_{19}N.HCl$, schmilzt gegen 200° und bei der trockenen Destillation Terpinen und Cymol.

Das Acetylderivat, $C_{10}H_{17}.NH.C_2H_3O$, schmilzt bei 132°. Benzoylderivat, $C_{10}H_{17}.NH.CO.C_6H_5$, bei 181 bis 182°.

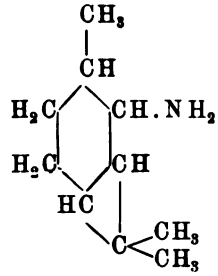
Pulegonamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, durch Reduktion des Pulegonox gewonnen und über das leicht lösliche Oxalat gereinigt, ist fest schmilzt gegen 50°. Der Siedepunkt liegt zwischen 205 und 2 Das aus dem Hydrochlorid, $C_{10}H_{19}N.HCl$, gewonnene Carbam $C_{10}H_{17}.NH.CO.NH_2$, schmilzt bei 104 bis 105°, der Phenylha stoff, $C_{10}H_{17}.NH.CO.NH.C_6H_5$, bei 154 bis 155° (Wallach[6]).

---

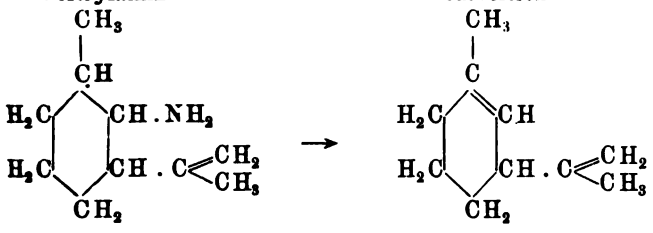
[1]) Ann. Chem. Pharm. **297**, 191 (1897). — [2]) Ber. d. deutsch. c Ges. **20**, 486 (1887). — [3]) Ibid. **20**, 114 (1887). — [4]) Inaug.-Diss., Götti 1889. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 120 (1893); Chem. Centralbl. 18 573. — [6]) Ann. Chem. Pharm. **289**, 347 (1896).

Zu der m-Menthenreihe gehört das Vestrylamin, $C_{10}H_{17} \cdot NH_2$, es von v. Baeyer[1]) durch Umlagerung des Carylamins, einer aus sich herleitenden Base erhalten wurde, welche darin unter Abung des Trimethylenringes übergeht, wenn es mit Salzsäure auf Wasserbade längere Zeit eingedampft wird. Das Hydrochlorid estrylamins gibt bei der trockenen Destillation Carvestren:

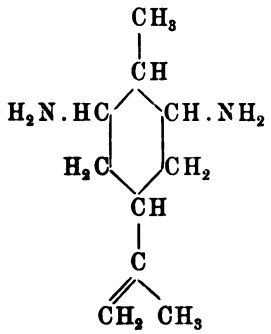
Carylamin



Vestrylamin → Carvestren



Ein Diamin der para-Reihe ist das Dihydrocarvyldiamin oder ino-2, 6-menthen-8, 9, welches Harries und Mayrhofer[2]) Reduktion des Oxaminocarvoxims (s. dieses) erhielten, die Kon-ion

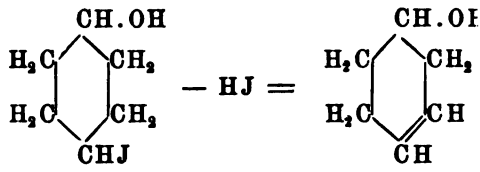


t und bei 258 bis 260° siedet. Die Dibenzoylverbindung ilzt bei 275 bis 276°.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3486 (1894); 31, 1405 (1898). — **32, 1345 (1899).**

3. Alkohole der Cyklohexenreihe.

Cyklohexen-3-ol-1 oder Δ^3-Tetrahydrophen
entsteht beim Erhitzen des Chinitjodhydrins oder Jod-4-c
mit Chinolin (v. Baeyer[1]):



als caprylalkoholähnliche Flüssigkeit, welche bei 166°
Phenylurethan, $C_6H_9.O.CO.NH.C_6H_5$, kristallisiert
Nadeln, welche bei 79° schmelzen.

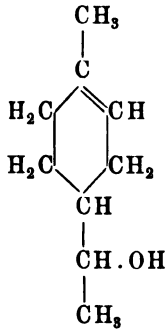
Durch Reduktion der Alkyl-1-cyklohexen-1-one-3 (S.
Knövenagel[2]) folgende ungesättigte Alkohole:

	Siedepunkt Grad	Spezifisch Gewich
Methyl-1-cyklohexen-1-ol-3, $CH_3.C_6H_8.OH$	175—176	0,9320 (15°
Dimethyl-1,3-cyklohexen-1-ol-3, $(CH_3)_2.C_6H_7.OH$	187	0,9056 (15°
Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexen-1-ol-3, $C_3H_7(CH_3).C_6H_7.OH$	224	0,990 (15°
Methyl-1-isobutyl-3-cyklohexen-1-ol-3, $C_4H_9(CH_3).C_6H_7.OH$	127—129 bei 20 mm	0,8909 (21,5
Methyl-1-hexyl-3-cyklohexen-1-ol-3, $C_6H_{13}(CH_3)C_6H_7.OH$ . . .	147—149 bei 20 mm	0,8840 (21,5

Methyl-1-cyklohexen-1-methylcarbinol-2, CH
(OH).CH_3, entsteht aus dem entsprechenden Keton, CH
CH_3, neben dem gesättigten Alkohol, 1,2-Methylhexamet
carbinol, wenn es mit Natrium in feuchter ätherischer Lösu
wird. Es siedet bei 141 bis 143° (Druck 50 mm [3]).

Die entsprechende 1,4-Verbindung, ein niedriger
des Terpineols von der Konstitution eines Methyl-1-cy
1-methylcarbinols-4:

[1]) Ann. Chem. Pharm. 278, 88 (1894). — [2]) Ibid. 289, 1
[3]) Kipping und Perkin jun., Journ. Chem. Soc. 57, 13 (189



det sich nach Wallach[1]) aus einem Keton, welches von dem im sigen Terpineol vorhandenen Terpineol (S. 640) vom Schmelzp. 32° i der Oxydation gewonnen wird, durch Reduktion mit Natrium in chter ätherischer Lösung. Der Siedepunkt liegt bei 212 bis 213°.

Theoretisch wichtiger sind die einwertigen, ungesättigten Alkohole, h sich aus p-Menthan ableiten, vor allem die Terpineole oder Menhenole, $C_{10}H_{17}.OH$.

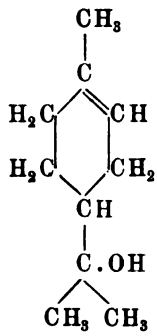
Gewöhnliches Terpineol oder Δ^1-Menthenol-8 vom Schmelzpkt 35° ist seit längerer Zeit, obwohl in unreinem Zustande, bekannt, nd zwar als Produkt der Einwirkung von verdünnten Säuren auf rpin. Schon Deville[2]) hat es wahrscheinlich 1849 als Nebenprodukt bei der Darstellung von Terpinhydrat aus Terpentinöl unter den Händen gehabt. Flavitzki[3]) lehrte unreines Terpineol durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die alkoholische Lösung des Terpentinls gewinnen. Aus fertigem Terpinhydrat hat es zuerst Tilden[4]) halten, während Wallach[5]) die Bedingungen für seine Darstellung f diesem Wege näher feststellte; nach ihm gibt verdünnte Phosphorsäure (von 20 Proz.) die beste Ausbeute von Terpineol.

Das Handelsprodukt, welches durch Einwirkung von verdünnter chwefelsäure auf Terpinhydrat entsteht und als „flüssiges Terpineol" eichnet wird, ist wegen seines Fliedergeruches in der Parfümerie hr beliebt und als mildes Antiseptikum in vielen Zahn- und Mundwässern angewandt. Es stellt ein Gemenge dar, worin das vorliegende wöhnliche feste Terpineol vom Schmelzp. 35° vorherrscht. Letzteres rde darin von Wallach[6]) vermittelst des Phenylurethans nachwiesen; dasselbe zeigten die Ergebnisse der Oxydation (Tiemann d Schmidt[7]). Stephan und Helle[8]) schieden es später durch

[1]) Chem. Centralbl. **1902**, I, 1294. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **71**, 351 49). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2354 (1879); vgl. Godlewsky, rn. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 203 (1899); Chem. Centralbl. **1899**, I, 1241. [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 848 (1879); Jahresber. **1878**, 639. — Ann. Chem. Pharm. **230**, 247, 264 (1885). — [6]) Loc. cit. — [7]) Ber. d. utsch. chem. Ges. **28**, 1783 (1895). — [8]) Ibid. **35**, 2148 (1902).

Ausfrieren der bei 218 bis 220° siedenden Fraktion des „flüssigen Terpineols" in Substanz ab. Außerdem enthält das Handelsprodukt das unten zu beschreibende, bei 32° schmelzende $\Delta^{8(9)}$-Menthenol-1, welches beim Abkühlen der Fraktion 212 bis 215° auskristallisiert. Ob jenes oder dieses mit dem von Bouchardat und Voiry[1]) erhaltenen „Terpinol" vom Schmelzp. 30 bis 32° (in Deutschland als festes Terpineol" bezeichnet) identisch ist, welches bei der Einwirkung sehr verdünnter Schwefelsäure (höchstens 1 : 1000) auf Terpinhydrat und auch durch längeres Erhitzen von Dipenten mit Eisessig entsteht[2]), scheint unentschieden zu sein.

Das gewöhnliche feste Terpineol oder Δ^{1}-Menthenol-8 kommt sowohl aktiv wie racemisch vor und besitzt, wie ausführlich im theoretischen Teil (S. 120) angegeben, die Konstitution



Es entsteht in aktiver Form, wie Semmler[3]) fand, durch Ersetzen des Halogenatoms in aktivem Monohydrobromid des Limonens mit Hydroxyl, sowie durch Behandlung von Linalool mit Eisessig, Eisessig-Schwefelsäure oder Ameisensäure (Stephan[4]). Die racemische Modifikation entsteht in ähnlicher Weise synthetisch aus dem olefinischen Terpenalkohol Geraniol[5]). Alle diese festen Terpineole schmelzen bei 35° und sieden bei 217 bis 218°; das spez. Gew. der inaktiven Form beträgt $D_{15}^{15} = 0{,}939$ (Stephan und Helle). Die totale Synthese des Körpers seitens Perkin wurde schon S. 124 besprochen.

Auch in der Natur kommt das gewöhnliche Terpineol vor. Die feste, inaktive Form ist in Cajeputöl, die linksdrehende im Niaouliöl, die rechtsdrehende im Liebstock-, Cardemomen- und Majoranöl, im letzteren jedoch flüssig, aufgefunden worden. Flüssiges Terpineol kommt außerdem in Campheröl, Kuromojiöl, Kesso- und Erigeronöl vor[6]).

Das Polarisationsvermögen der festen, aktiven Modifikationen ist schwankend und beträgt beim synthetischen l-Terpineol bis $-117{,}5$.

[1]) Compt. rend. **104**, 996 (1887). — [2]) Bouchardat u. Lafont, ibid. **102**, 1555 (1886). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2190 (1895). — [4]) Journ. prakt. Chem. [2] **58**, 109 (1898). — [5]) Stephan, ibid. **60**, 241 (1899). — [6]) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle (1899) S. 201.

Chemisch verhalten sich die optisch isomeren Terpineole völlig gleich. Als ungesättigte Körper verbinden sie sich mit einem Molekül Brom zu einem Dibromid (siehe unten), mit Nitrosylchlorid zu dem Nitrosochlorid vom Schmelzp. 112 bis 113°. Letzteres setzt sich weiter mit Basen zu charakteristischen Nitrolaminen um (Wallach[1]); das Terpineolnitrolpiperidin, $C_{10}H_{17}(OH)(NO).NC_5H_{10}$, aus inaktivem Material, ist in Äther schwerlöslich und schmilzt, aus heißem Methylalkohol kristallisiert, bei 159 bis 160°, aus aktivem wird ein niedriger, bei 151 bis 152° schmelzendes Derivat erhalten[2]). Das Terpineolnitrolanilin, $C_{10}H_{17}(OH)(NO).NH.C_6H_5$, schmilzt bei 155 bis 156°.

Durch Abspaltung von Chlorwasserstoff geht Terpineolnitrosochlorid in ein Oxim eines ungesättigten Oxyketons über, welches beim Kochen mit Säuren inaktives Carvon liefert. Dadurch wird die totale Synthese des Carvons vermittelt, wie später unter letzterem näher erläutert wird.

Als Alkohol gibt Terpineol wegen der leicht stattfindenden Wasserabspaltung nur schwierig Ester. Durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure geht es in Terpinhydrat über[3]), beim Kochen damit verliert es Wasser und liefert Terpinen, wenig Dipenten und Cineol. Kaliumbisulfat erzeugt hauptsächlich Dipenten, Phosphorsäure und Oxalsäure hauptsächlich Terpinolen[4]). Mit Phenylisocyanat entsteht das Urethan, $C_{10}H_{17}.O.CO.NHC_6H_5$, vom Schmelzp. 113°.

Mit Halogenwasserstoffsäuren reagiert Terpineol unter Bildung der 1,4-Dihalogenmenthane oder Dihalogenwasserstoffadditionsprodukte des Dipentens. Konzentrierte Jodwasserstoffsäure reagiert besonders leicht, und das entstehende Dihydrojodid kann zum schnellen Nachweis des Terpineols dienen[5]).

Merkuriverbindungen des Terpineols haben Sand und Singer[6]) dargestellt.

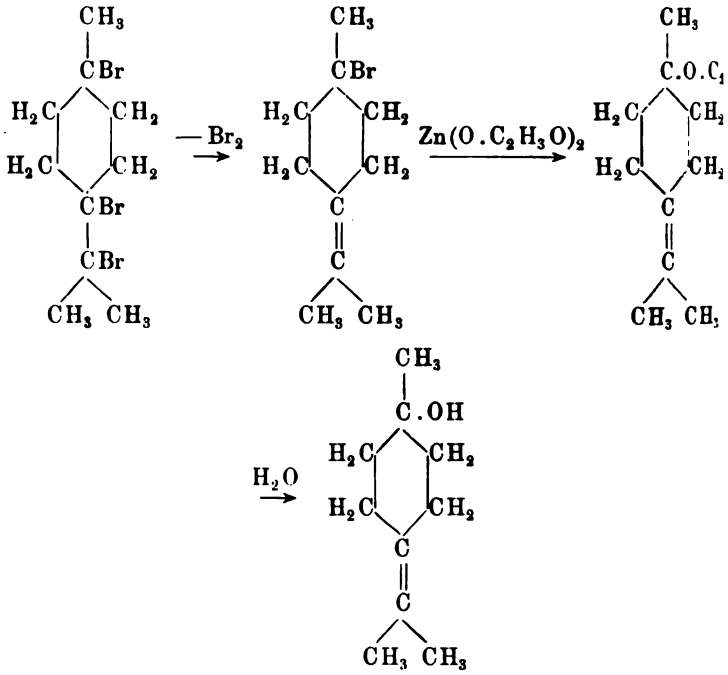
Terpineol verbindet sich mit Brom zu einem flüssigen Dibromid, $C_{10}H_{17}Br_2.OH$, oder Dibrom-1,2-menthanol-8[7]). Mit Bromwasserstoff-Eisessig entsteht, unter Ersatz des Hydroxyls durch Brom, öliges Tribrom-1,2,8-menthan, $C_{10}H_{17}Br_3$, welches dann durch Bromierung in Eisessiglösung Dipententetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, oder Tetrabrom-1,2,4,8-menthan liefert[8]).

Isomere Terpineole. Außer dem gewöhnlichen Terpineol sind folgende vier isomere p-Menthenole bekannt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 277, 120 (1893). — [2]) Schimmel u. Co., Ber. April 1897, S. 9. — [3]) Tiemann u. Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1781 (1895). — [4]) Wallach, Ann. Chem Pharm. 275, 104 ff. (1893); v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 447 (1894). — [5]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 230, 264 (1885). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 3170 (1902). — [7]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 277, 113 (1893). — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 440 (1894).

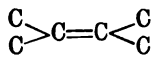
$\Delta^{4(8)}$-Menthenol-1, $C_{10}H_{17}.OH$, erhielt v. Baeyer[1]) aus von Dipentendihydrobromid durch Bromierung entstehenden Trib 1, 4, 8-menthan (Schmelzp. 110°) in folgender Weise. Durch Redul des letzteren mit Zinkstaub und Eisessig werden wie gewöhnlich beiden benachbarten Bromatome in 4 und 8 unter Erzeugung doppelten Bindung herausgenommen. Zugleich reagiert das Bromatom in Stellung 1 mit dem Zinkacetat unter Bildung des tates vom $\Delta^{4(8)}$-Menthenol, welches durch Destillation im Va (Siedep. 110 bis 120° bei 17 mm) gereinigt und mit alkoholischem verseift wird:



Das $\Delta^{4(8)}$-Menthenol-1 kristallisiert aus Äther in dicken, be bis 70° schmelzenden Prismen, welche einen angenehmen Fliederge zeigen. Von Kaliumpermanganat wird es in Menthantriol-1, $C_{10}H_{17}(OH)_3 + H_2O$, verwandelt, welches wasserfrei bei 110 bis schmilzt. Mit Brom verbindet es sich zu dem Dibromid, $C_{10}H_1$ .OH, oder Dibrom-4, 8-menthanol-1 vom Schmelzp. 114 bis Mit Natriumnitritlösung erzeugt die alkoholisch salzsaure Lösung Menthenols ein blaues Nitrosochlorid, dessen Acetat, C (O.C_2H_3O)NOCl, aus der alkoholischen Lösung durch Wasser

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 443, 815 (1894); v. Baeyer u. ibid. 28, 2289 (1895).

itzige, himmelblaue, atlasglänzende Blätter bildet, welche bei
ilzen. Die Verbindung ist für dieses Menthenol charakteristisch,
ane Nitrosochloride nur bei Körpern auftreten, welche zwei
ppelbindung vereinigte, tertiäre Kohlenstoffatome

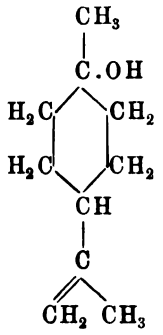


(Thiele). In dieser Weise hat v. Baeyer nachgewiesen, daß
nthenol auch in dem flüssigen Terpineol enthalten ist, welches
ıwirkung von Phosphorsäure oder Oxalsäure auf Terpin ent-
agegen ist es im flüssigen Handelsterpineol nicht vorhanden.
Konstitution des $\Delta^{4(8)}$-Menthenols-1 erfolgt ferner daraus, daß
omwasserstoff-Eisessig Dipentendihydrobromid liefert. Tropft
Acetat des Terpineols in siedendes Chinolin, so entsteht Ter-

)-Menthenol-1 wurde von Stephan und Helle[1]) aus dem
Terpineol des Handels durch Ausfrieren der bei 212 bis 215°
Fraktion erhalten (vgl. oben S. 730). Nach Umkristallisieren
hol erhält man Nadeln von dem Schmelzp. 32 bis 33° und dem
09 bis 210° (Druck 752 mm); das spez. Gew. beträgt bei 15°
i 20° 0,919.

mit Carbanil entstehende Urethan, $C_{10}H_{17}.O.CO.NHC_6H_5$,
rpineols schmilzt bei 85°. Mit Amylnitrit und Salzsäure wird
ses Nitrosochlorid, $(C_{10}H_{17}(OH)NO.Cl)_2$, vom Schmelzp.
03° gebildet.

h Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung ent-
ächst das Menthantriol-1, 8, 9 (S. 640), welches dann mit
re in 1, 4-Methylhexahydroacetophenon und 1, 4-Tetrahydro-
on übergeht. Letztere lassen sich weiter in 1, 4-Hexahydro-
'etrahydrotoluylsäure bzw. p-Toluylsäure überführen, wie schon
einandergesetzt wurde. Durch diese Abbaureaktionen ist die
onstitution des ursprünglichen $\Delta^{8(9)}$-Menthenols sichergestellt
und Helle):

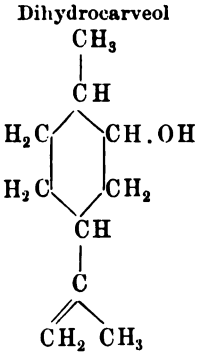


[1]) d. deutsch. chem. Ges. 35, 2147 (1902).

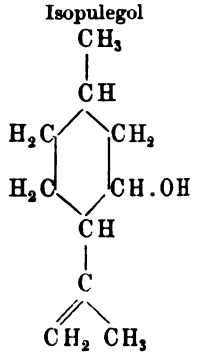
$\Delta^{8(9)}$-Menthenol-1 nimmt zwei Atome Brom auf, und das Pr gibt beim Stehen mit Bromwasserstoffeisessig ein 1,8,9-Tribr menthan, $C_{10}H_{17}Br_3$, welches bei 67° schmilzt und von Brom i pententetrabromid[1]), sowie mit methylalkoholischem Natriummet erhitzt, in ein flüssiges Monobromid, $C_{10}H_{15}Br$, übergeht, w durch Addition von Brom Pentabrom-1,2,8,9,9-menthan entsteht

Unter den sekundären p-Menthenolen sind folgende zwe kannt, welche dem Carvomenthol und dem Menthol entsprechen:

Dihydrocarveol



Isopulegol



Dihydrocarveol oder $\Delta^{8(9)}$-Menthenol-2, $C_{10}H_{17}.OH$, w zuerst von Leuckart[3]) bei der Reduktion des Carvons mit Nat und Alkohol dargestellt und als Carveol, $C_{10}H_{15}.OH$, angespro Lampe[4]) zeigte kurz darauf, daß dem Körper die um zwei Wa stoffatome reichere Formel eines Menthenols zukommt, was durch Untersuchung von Wallach in Gemeinschaft mit Kruse und K hoff[5]) bestätigt wurde. Es entsteht ferner, neben Dipenten, be Einwirkung von Natriumnitrit auf Dihydrocarvylamin[6]).

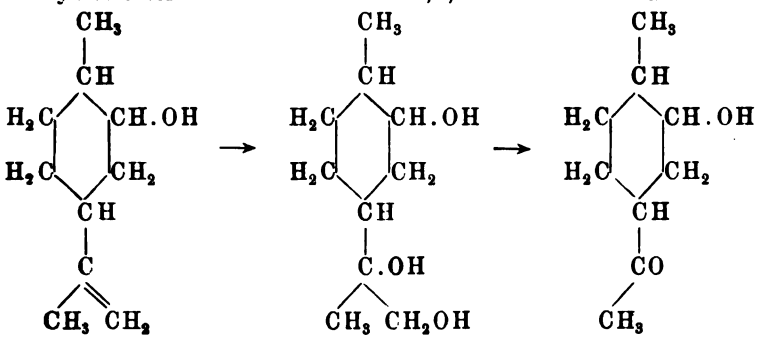
Dihydrocarveol siedet bei 224 bis 225° und besitzt einen genehmen terpineolartigen Geruch. Das spez. Gew. beträgt bei 0.927. Es dreht das polarisierte Licht in der gleichen Richtung, das als Ausgangsmaterial angewandte Carvon. Beim Kochen verdünnter Schwefelsäure entsteht Terpinen. Wird aber die Wa abspaltung nach der Xanthogenatmethode Tschugaeffs vorgenom so entsteht Limonen[7]). Das Urethan, $C_{10}H_{17}.O.CO.NHC_6H_5$, aktiven Dihydrocarveole schmilzt bei 87°, das der racemischen F bei 93°.

Theoretisches Interesse hat das Dihydrocarveol dadurch erla daß das Vorkommen einer Doppelbindung in der Seitenkette bei

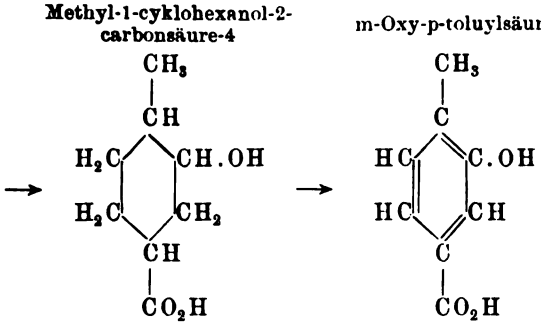
[1]) Wallach, Chem. Centralbl. **1902**, I, 1294. — [2]) Ann. Chem. Phs **324**, 79 (1902). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 114 (1887). [4]) Inaug.-Diss. Göttingen, 1889. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 110 (1893). [6]) Ibid. **275**, 128 (1893). — [7]) Tschugaeff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 735 (1900).

Verbindungen der Carvongruppe an ihm zum ersten Male nachgewiesen wurde. Nachdem Wallach[1]) gezeigt hatte, daß jenes durch Oxydation in ein öliges Trioxyhexahydrocymol übergeht, machten nämlich Tiemann und Semmler[2]) die fundamental wichtige Beobachtung, daß letzteres Menthantriol-2,8,9 (S. 641) ist; folglich muß in Dihydrocarveol eine Doppelbindung $\Delta^{8(9)}$ vorhanden sein. Der Nachweis, durch welchen zugleich die Konstitution des Dihydrocarveols festgestellt wurde, fußte darauf, daß das erwähnte Trioxyhexahydrocymol bei der Oxydation mit stark verdünnter Chromsäurelösung einen Ketonalkohol vom Schmelzp. 58 bis 59° liefert, welcher durch Natriumhypobromit zu einer Oxysäure verwandelt wird; letztere muß Methyl-1-cyklohexanol-3-carbonsäure-4 sein, da sie beim Erhitzen mit Brom auf 190° m-Oxy-p-toluylsäure liefert:

Dihydrocarveol → Menthantriol-2, 8, 9 → Ketonalkohol



Methyl-1-cyklohexanol-2-carbonsäure-4 → m-Oxy-p-toluylsäure



Isopulegol oder $\Delta^{8(9)}$-Menthenol-3, $C_{10}H_{17}.OH$, dessen Konstitution oben angeführt wurde, entsteht als Essigsäureester beim Erhitzen von Citronellal mit Essigsäureanhydrid auf 160 bis 180° (Tiemann und Schmidt[3]). Reines rektifiziertes Citronellal erleidet dieselbe Verwandlung schon bei längerem Stehen[4]). Es ist ein menthol-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 155 (1893); **277**, 151 (1893); **279**, 386 (1894). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2141 (1895). — [3]) Ibid. **29**, 913 (1896); **30**, 27 (1897). — [4]) Labbé, Bull. soc. chim. [3] **21**, 1023 (1899).

artig riechendes Öl, welches unter 12 mm Druck bei 91 spez. Gew. 0,9154 bei 17,5° und die Drehung α_D = 1 dm-Rohr zeigt. Gegen naszierenden Wasserstoff ist Das Acetat, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$, siedet unter 10 mm Druc 105° [1]). Isopulegol entsteht außerdem beim Kochen des 3 3, 8, (S. 637) mit verdünnter Schwefelsäure [2]).

Sobrerol und Pinol.

Das Sobrerol oder Menthen-1-diol-6, 8, $C_{10}H_{16}$((zweiwertiger Alkohol, welcher wegen seiner Wichtigkeit klärung der Konstitution des Pinens viel Interesse bean dieser Hinsicht wird auf unsere Darstellung im theoretisch gewiesen (S. 171 ff.)

Sobrero [3]) fand 1851 in einem der Luft und dem ausgesetzten Terpentinöl einen kristallinischen Körper, $C_{10}H$ von Armstrong [4]) nach seinem Entdecker Sobrerol gen Die aus dem rechts- bzw. linksdrehenden Pinen entstehenden sind optisch aktiv, werden aber durch Destillation mit Si inaktive Pinol, $C_{10}H_{16}O$, übergeführt:

$$C_{10}H_{16}(OH)_2 = H_2O + C_{10}H_{16}O,$$

ein Oxyd, welches kurz vorher von Wallach und Otto [5] Nebenprodukten bei der Darstellung von Pinennitrosochlori aufgefunden worden war. Das von Wallach [6]) aus dem Wasseranlagerung erhaltene Pinolhydrat, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, s Sobrerol, eine Ansicht, deren Richtigkeit von Wallach bewi Sobrerol und Pinol stehen daher zueinander im Verhältnis ei $C_{10}H_{16}(OH)_2$, und des entsprechenden Oxydes, $C_{10}H_{16}O$.

Die aktiven Sobrerole kristallisieren nach Arms Pope in enantiomorphen, hemiëdrischen Formen des Systems und schmelzen gegen 150°. $[\alpha]_D = \pm 150°$ in 5 holischer Lösung.

Inaktives Sobrerol, Pinolhydrat, kristallisiert orth und schmilzt bei 131°. Es ist in kaltem Wasser ziemlich sch (1 : 30 bei 15°). Aus Pinol wird es in der Weise dargestell ein Gemisch gleicher Teile Pinol und Eisessig mit Bron unter Kühlung sättigt und die dunkelgefärbte Lösung mit N unter Umschüttelung behandelt. Nach Destillieren mit W wird das Pinolhydrat der Lösung durch Schütteln mit Äth (Wallach [6]). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 1

[1]) Barbier u. Léser, Compt. rend. 124, 1308 (1897). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 148 (1905). — [3]) Ann. Chem. 106 (1851). — [4]) Chem.-Ztg. 1890, 838; Journ. Chem. Soc. (1891); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, Ref. 763, 764 (1891). — [5]) Pharm. 253, 249 (1889). — [6]) Ibid. 259, 309 (1890).

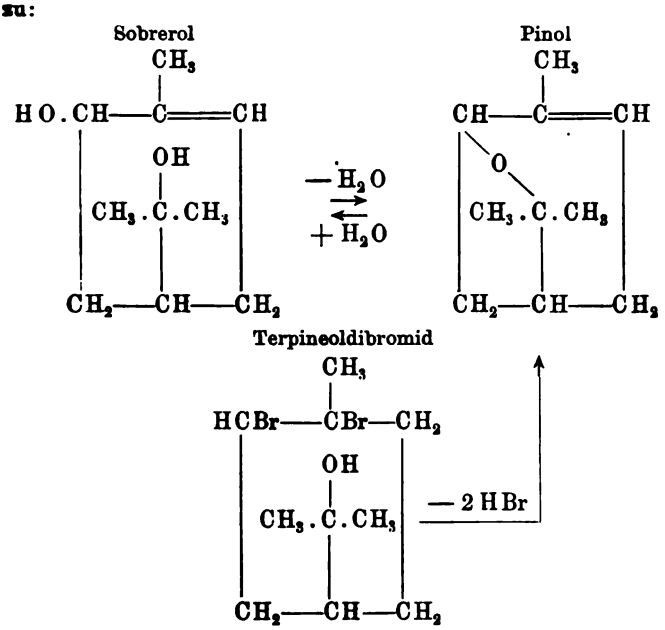
steht ein Acetat, $C_{10}H_{16}(O.C_2H_3O)_2$, welches bei 159 bis 161,5° ick 14 mm) siedet [1]).

Pinol, $C_{10}H_{16}O$, entsteht, außer vom Pinen ausgehend (s. oben), seinem Dibromid (s. unten) durch Kochen mit alkoholischem Kali, ie aus dem Dibromid des gewöhnlichen Terpineols (S. 731), beim ben mit einer Lösung von 1 Atom Natrium in überschüssigem Alko- (Wallach [2]), eine sehr bequeme Darstellungsweise. Es ist ein ol- und campherartig riechendes, bei 183 bis 184° siedendes, in- res Öl vom spez. Gew. 0,942 bei 20°. Mineralsäuren führen es t in Cymol über:

$$C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{14} + H_2O.$$

Mit Bromwasserstoffsäure entsteht ein unbeständiges Additions- ukt, welches, mit Alkali behandelt, Sobrerol liefert (s. oben). Pinol iert weder mit Schwefelwasserstoff, noch mit Hydroxylamin, Phenyl- azin oder Benzoylchlorid.

Durch die früher (S. 174) erwähnten, eingehenden Untersuchungen gners [3]) kommt dem Sobrerol und dem Pinol folgende Konstitu- su:



durch auch die Bildung des Pinols aus dem Terpineol gut erklärt wird.

Pinoldibromid, $C_{10}H_{16}Br_2O$, entsteht durch Zugabe von Brom der Lösung des Pinols in den doppelten Volumen Eisessig. Es ist

[1]) Ginzberg, Chem. Centralbl. 1897, II, 417. — [2]) Ann. Chem. Pharm. , 113 (1893). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1645 (1894); Ginz- g, ibid. 29, 1195 (1896); Wagner u. Slavinski, ibid. 32, 2064 (1899).

eine der am schönsten kristallisierten Verbindungen der T
Aus Essigester oder Alkoholäther erhält man rhombische T
Schmelzp. 94°, welche unter 11 mm Druck bei 143 bis
(Wallach und Otto).

Pinol-bis-nitrosochlorid, $C_{10}H_{16}ClO(N_2O_2)C_{10}H_{16}($
durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf ein Gemis
Eisessig und Amylnitrit (Wallach und Otto). Es schm
bis 120°, ist siemlich beständig und in Methylalkohol un
Lösungen in Chloroform und Benzol sind blau und werd
hitzen dunkel, indem die dimolekulare Verbindung teilw
monomolekularen dissoziert wird (Wallach und Siever
Aufbewahren, schneller durch Einwirkung von Chlorwassers
Lösung der bimolekularen Verbindung in Essigester, geht
monomolekulares, farbloses Pinolnitrosochlorid über, welc
131 bis 150° zersetzt. Letzteres gibt mit Basen, wie Am
peridin, Anilin usw., dieselben gut kristallisierenden Nitro
das Bisnitrosochlorid. Beim Erwärmen mit Methyl- und A
geben beide Nitrosochloride schöne Äther, von denen die
verbindung, $C_{10}H_{15}\leqslant^{NOH}_{OCH_3}$, bei 138°, die Äthoxylve
$C_{10}H_{15}\leqslant^{NOH}_{OC_2H_5}$, bei 100° schmilzt.

4. Ketone $C_nH_{2n-4}O$ der Cyklohexenreihe.

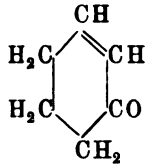
Diese Körper sind nach den S. 412 ff. angeführten sy
Reaktionen leicht zugänglich und reichlich vertreten. Die d
abkömmlingen zugehörigen Cyklohexenone entstehen außer
durch Addition von Wasserstoff an zweifach ungesättigte K
auch durch Oxydation der zugehörigen ungesättigten Alkoh

Wegen des reichlichen Materials gehören die Cyklohexen
sächlich Dank der eingehenden Untersuchungen von Ha
seiner Schüler, zu den am besten charakterisierten alicyklisch
klassen, besonders hinsichtlich des konstitutiven Einflusses, v
Stellung der Doppelbindung zur Ketogruppe auf die Additionsfä
Cyklohexenone ausübt. Bei der Besprechung der zugehörigen Ei
folgen wir hauptsächlich den von Harries[2]) gegebenen Z
stellungen.

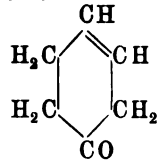
In den Cyklohexenonen kann die doppelte Bindung er
$\alpha\beta$-Stellung (benachbart) zum Carbonyl oder in $\beta\gamma$-Stellung
Methylengruppe von demselben getrennt stehen. Es sind
Cyklohexenone theoretisch möglich:

[1]) Ann. Chem. Pharm. 306, 278 (1899). — [2]) Lehrbuch d.
Chemie von Meyer-Jacobson, Bd. II, Tl. 1, S. 820 ff. (1902);
Pharm. 330, 185 (1894).

$\alpha\beta$-Cyklohexenon

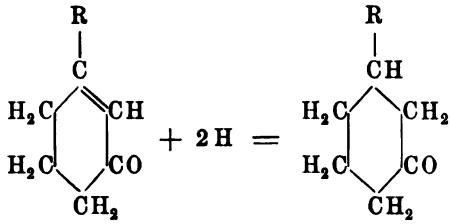
I. 

$\beta\gamma$-Cyklohexenon

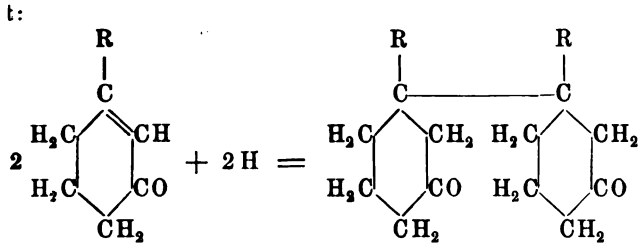
II. 

n diesen Typen ist der erstere reichlicher vertreten und die chenden Ketone genauer untersucht. Da die doppelte Bin- in Benachbarschaft zur Carbonylgruppe zu Additions- ionen prädisponiert (Thiele[1]), so sind die $\alpha\beta$- un- igten Cyklohexanone besonders geneigt, verschiedene er unter Aufhebung der doppelten Bindung auf- men.

ascierender Wasserstoff wirkt verschieden, je nach der des Reduktionsmittels. Mäßig wirkende, wie Zinkstaub und olisches Kali bzw. Essigsäure, greifen die Doppelbindung Bildung gesättigter Ketone an[2]):



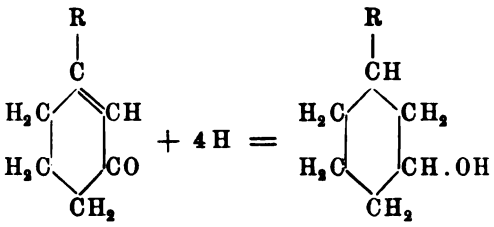
gleich treten zwei Moleküle des ungesättigten Ketons, und zwar elst des β-ständigen Kohlenstoffatoms, zu bimolekularen Keto- ungen zusammen, eine Reaktion, welche an die Pinakonbildung t:



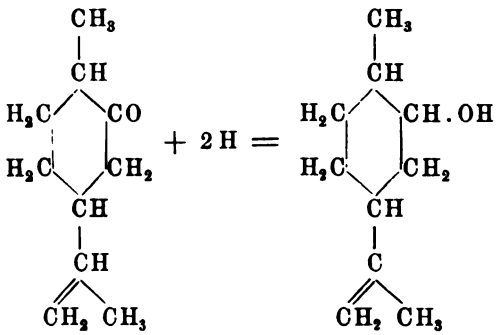
ter Anwendung von Aluminiumamalgam ausschließlich er- Die β-γ- ungesättigten Ketone bleiben dagegen unangegriffen, b die Reaktion zur Trennung der letzteren von den α-β- ättigten Ketonen angewandt werden kann[3]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. **306**, 87 (1899). — [2]) Wallach und Schrader, **79**, 377 (1894); Harries und Hübner, ibid. **296**, 295 (1897); s und Kaiser, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1806 (1898); **32**, 1320 Harries, ibid. **32**, 1315 (1899). — [3]) Derselbe und Röder, ibid. 7 (1899).

Natrium und Alkohol wandeln die α-β- ungesättigten Ke in die zugehörigen gesättigten sekundären Alkohole[1]) um:

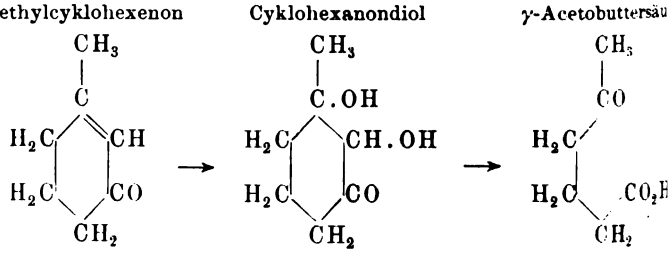


Bei den Ketonen mit entfernterer Lage der doppelten Bin bleibt diese intakt und es wird nur die Ketogruppe affiziert. Dihydrocarvon entsteht Dihydrocarveol (vgl. S. 734):



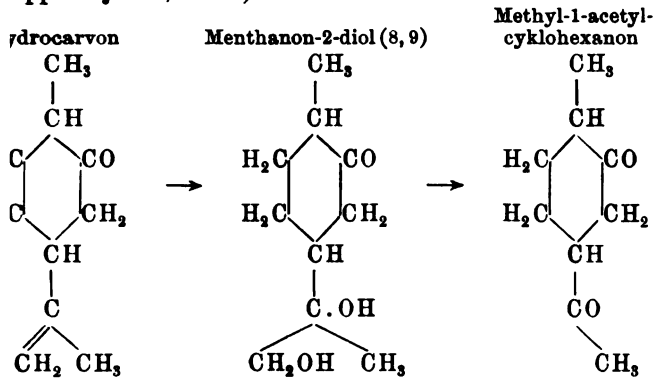
Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat treten. Erfahrungen hierüber vorliegen, zunächst zwei Hydroxyle an die D bindungen heran. Bei stärkerer tritt Aufspaltung des Ringes ein eine doppelte Kernbindung vorhanden ist. Befindet sich ein Hy an einem tertiären Kohlenstoffatom, wie es häufig der Fall ist, s stehen aliphatische Ketonsäuren, z. B.[2]):

Methylcyklohexenon — Cyklohexanondiol — γ-Acetobuttersäu



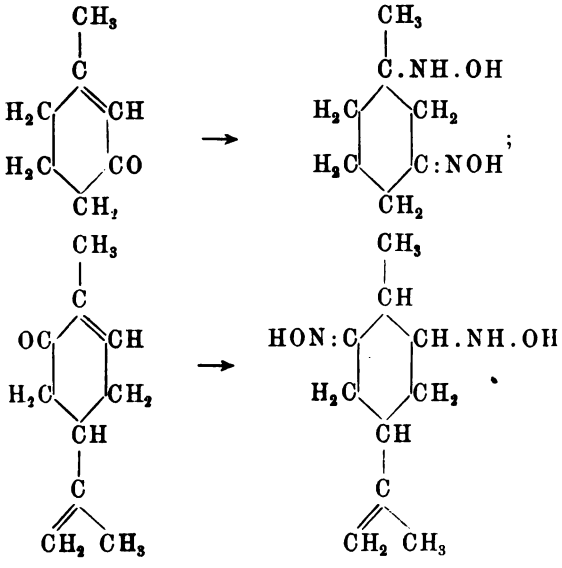
[1]) Vgl. Wallach und Schrader, Ann. Chem. Pharm. **279**, 377 (1 Knövenagel, ibid. **297**, 113 (1897). — [2]) Harries, Ber. d. deutsch. Ges. **35**, 1176 (1902); vgl. Hagemann, ibid. **26**, 876 (1893).

Äthylenbindung in der Isopropylgruppe, so wird diese zu einer uppe oxydiert, z. B.[1]):



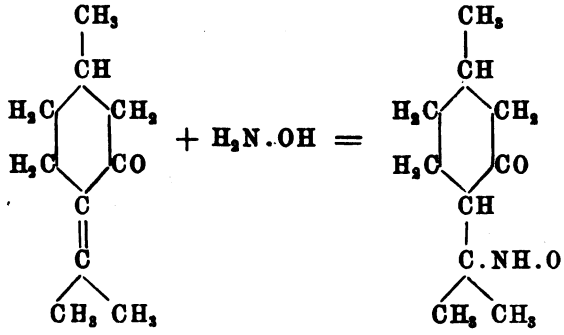
droxylamin verbindet sich mit den Ketonen, welche die Bindung in $\beta\gamma$- oder noch entfernterer Stellung zum Carboxyl ı, in normaler Weise zu Monoximen.

Verhalten der α-β- ungesättigten Ketone ist, wie früher hervorgehoben, ganz eigentümlich. Liegt die Äthylenbindung Kern, so reagieren sie mit 2 Mol. Hydroxylamin, indem neben nalen Oximbildung zugleich Addition des Reagenzes an der ndung stattfindet, unter Bildung von Oxaminoximen[2]), z. B.:

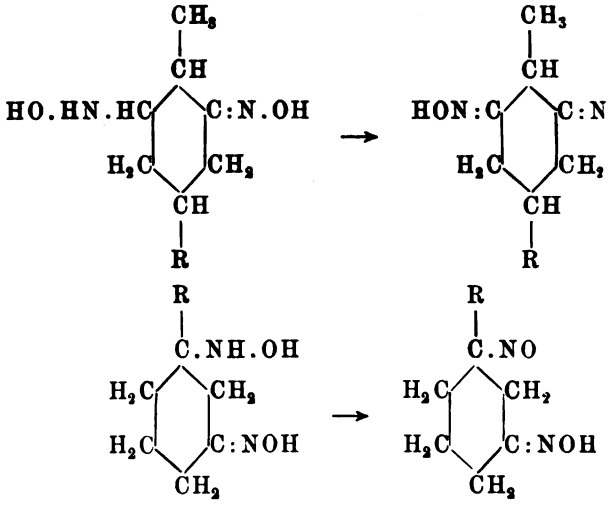


[1]) Wallach und Scharpenack, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 2704 – [2]) Harries, Ibid. 32, 1317 (1899).

Befindet sich dagegen die doppelte Bindung der Ketogrupp in der Seitenkette, wie in Pulegon, so treten zunächst Oxamin



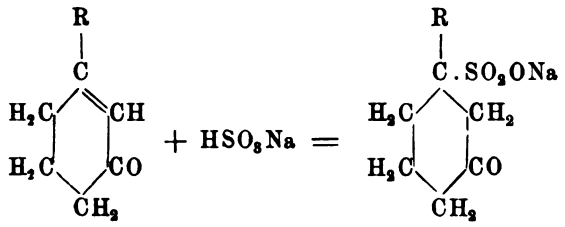
Die Oxaminooxime (bzw. Oxaminoketone) verhalten Oxydation verschieden, je nachdem die Oxaminogrupp sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom vorhanden ist. Falle treten farblose Dioxime, im zweiten wahre Nitr dungen auf, welch letztere blau gefärbte Lösungen li



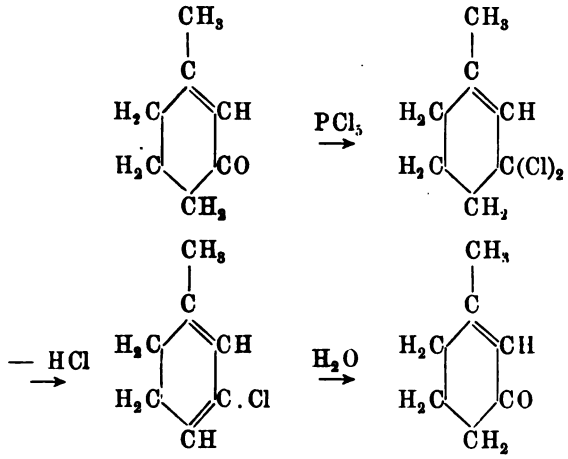
Dieses Verhalten läßt sich zu Konstitutionsbestimmungen in reihe, z. B. bei dem Carvenon[2]), verwerten.

Mit Natriumbisulfit bilden die Cyklohexanone nicht lichen losen Additionsprodukte, sondern das Reagens wird Kälte an der doppelten Bindung addiert, unter Bildung von saurem Natrium[3]), z. B.:

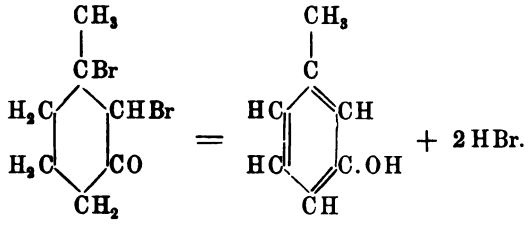
[1]) Harries und Roeder, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 32, 3357 (1899). — [2]) Harries und Jablonski, ibid. **31**, Harries, ibid. 31, 2896 (1898). — [3]) Vgl. Looft, ibid. **27**, 1



Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehen, unter Chlorwasserstoffabspaltung aus den wohl intermediär gebildeten Tetrachloro-gem-dichlorbenzolen, Dihydrochlorbenzole, welche, mit 95 proz. Schwefelsäure behandelt, die ursprünglichen Cyklohexenone zurückliefern [1]), z. B.:

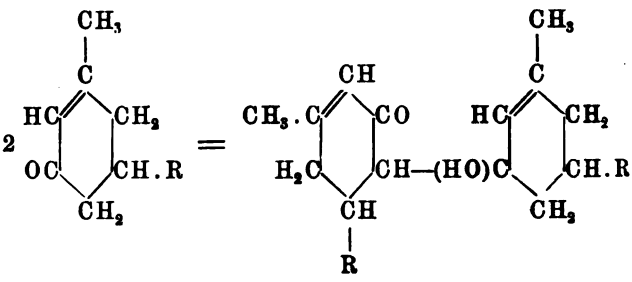


Auch die Dihalogenadditionsprodukte sind sehr unbeständig, wie das Methylhexenondibromid zeigt, welches sogleich in m-Kresol und Bromwasserstoff übergeht:



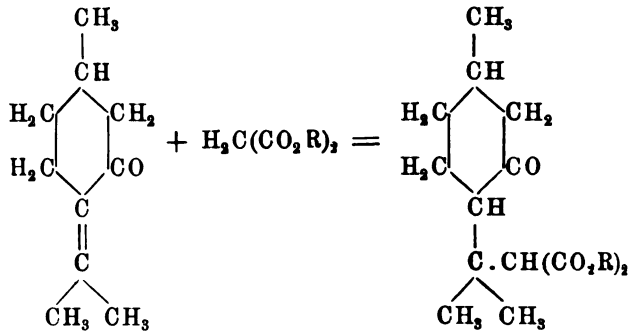
Beim Kochen mit Kalilauge können zwei Moleküle unter Kondensation zusammentreten, unter Bildung von bis-Cyklohexenonoketonen. Solche Fälle sind bei Dialkyl-1, 3-cyklohexen-6-onen-5, wie

[1]) Klages und Knövenagel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 3019 (1894).

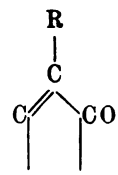


beobachtet worden[1]), wogegen das Methyl-1-cyklohexen-1-on-3 nicht reagiert.

Natriummalonsäureester, welcher sonst an ungesättigte Körpern leicht angelagert wird, tritt an die Cyklohexenone, welche die Doppelbindung im Kern enthalten, nicht an, reagiert aber, wie beim Pulegon der Fall ist, mit einer Äthylenbindung in der Seitenkette:



Diejenigen α-β- ungesättigten Ketone, welche die Gruppierung



enthalten, addieren Schwefelwasserstoff zu eigentümlichen Verbindungen, in denen 1 Mol. Schwefelwasserstoff auf 2 Mol. der Ketone kommen.

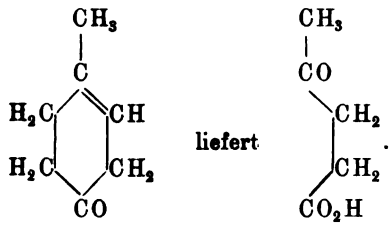
Von den zwei strukturisomeren Cyklohexenonen, C_6H_8O, ist bis jetzt keines bekannt.

Methyl-1-cyklohexen-1-on-3, $CH_3.C_6H_7O$, wurde zuerst von Hagemann[2]) durch Einwirkung von Methylenjodid auf Natriumacetessigester und Verseifen des resultierenden β-Ketoncarbonsäureesters

[1]) Knövenagel und Reinecke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 419 (1899). — [2]) Ibid. 26, 876 (1893).

8) mit Schwefelsäure erhalten. Ferner entsteht es nach dem Ver- 8e) (S. 414), aus dem von Acetessigester und Formaldehyd erhalte- iketoester[1]). Es siedet bei 200 bis 201° und ist eine angenehm harakteristisch riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. $D_4^{20} = 0{,}9714$. Mol. Hydroxylamin entstehen zwei stereomere, normale Oxime, :N.OH, welche bei 63 bzw. 89° schmelzen. Das mit 2 Mol. sagenzes erhaltene Oxaminooxim, $C_7H_{11}{<}^{N.OH}_{NH.OH}$, schmilzt bis 84°. Seine wässerige Lösung färbt sich, mit Quecksilberoxyd it, blau, ein Beweis, daß die Oxaminogruppe in der Stellung 1 nden ist[2]) (vgl. S. 742).

ußerdem sind zwei isomere Methylcyklohexenone bekannt. ne findet sich im Holzteer, für welches sein Entdecker die aus dem Reaktionsschema hervorgehende Konstitution eines Methyl- klohexen-1-ons-4 anspricht, da es, bei der Oxydation mit npermanganat, Essigsäure und Lävulinsäure gibt:



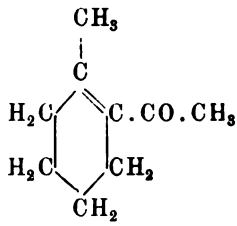
eton schmilzt bei 12° und siedet bei 192°. Mit Aceton kondensiert h zu einer bei 73° schmelzenden Verbindung $C_{10}H_{14}O$ (Behal[3]). Ein weiteres Isomere, $CH_3.C_6H_7O$, erhielt Wallach[4]) in des Oxims, aus einem Methylcyklohexen über das Nitrosat, beim rmen desselben mit Natriummethylat. Das Keton siedet bei 179 81°. Die Konstitution ist unbekannt.

Von den höheren Homologen dieser Reihe haben Knövenagel[5]) seine Schüler eine beträchtliche Anzahl, zum Teil auch phenylierter hexenone dargestellt, und zwar von Acetessig- bzw. Benzoylessig- ausgehend, nach der S. 414 ausführlicher besprochenen allgemeinen ode. Unter denselben seien folgende erwähnt:

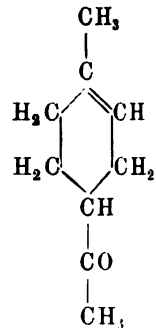
Dimethyl-1,3-cyklohexen-6-on-5, $(CH_3)_2C_6H_6O$, siedet bei ; spez. Gew. $D_4^{20.5} = 0{,}9418$. Damit isomer ist das ungesättigte cyklische Keton Methyl-1-acetyl-2-cyklohexen-1 von :in und Kipping[6]) (I):

[1]) Knövenagel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 1090 (1893); Knöve- l und Klages, Ann. Chem. Pharm. 281, 97 (1894). — [2]) Harries und onski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 1383 (1898). — [3]) Compt. rend. 1036 (1897); 132, 342 (1901). — [4]) Chem. Centralbl. 1903, I, 329; l. deutsch. chem. Ges. 35, 2822 (1902). — [5]) Ibid. 26, 1085 (1893); Ann. . Pharm. 281, 25 (1894); 288, 321 (1896); 297, 113 (1897); 303, 223). — [6]) Journ. chem. Soc. 57, 16 (1890).

I.



II.

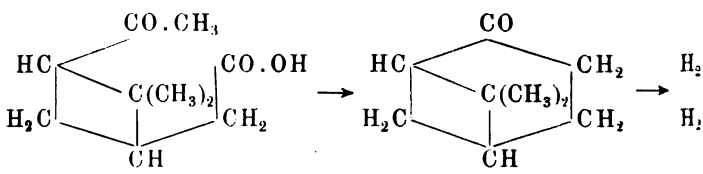


welches durch intramolekulare Wasserabspaltung aus 2,8-Dik entsteht (S. 415) und bei 205 bis 206° siedet, sowie das Met acetyl-4-cyklohexen-1 (II.) von Wallach und Rahn[1]), aus dem aus Terpineol erhaltenen Menthantriol (S. 639) durch mit verdünnter Schwefelsäure entsteht. Letzteres siedet bei 206° und gibt ein bei 50 bis 51° schmelzendes Oxim.

Die Bildung des Trimethyl-1,3,3-cyklohexen-6-on Isacetophorons aus Aceton mit Kalk[2]), sowie durch die A estersynthese[3]), wurde auch schon in der Einleitung (S. 413) Es siedet bei 213 bis 214° und hat $D_4^{18} = 0{,}9228$. Über methylcyklohexenon (Siedep. 195 bis 196°) aus Gerani Wallach und Scheunert[4]).

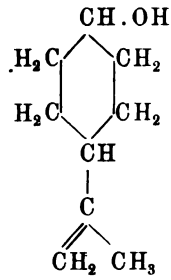
Mit den Trimethylcyklohexenonen isomer ist das Pinol welches Semmler[5]) bei der trockenen Destillation des pin Kalkes erhielt:

Pinonsäure → Intermediäres Produkt → P



[1]) Ann. Chem. Pharm. **324**, 79 (1902); vgl. auch Stephan u Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2147 (1902). — [2]) Kerp, Ann. Che **290**, 123 (1896); Kerp und Müller, ibid. **299**, 193 (1898); B Rübel, ibid. **299**, 160 (1898). — [3]) Knövenagel und Fischer, 134 (1897). — [4]) Chem. Centralbl. **1902**, I, 1295. — [5]) Ber. d. deut Ges. **37**, 240 (1904).

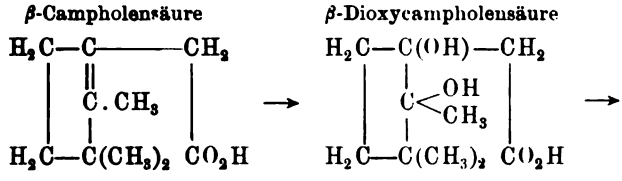
Es siedet bei 203 bis 205° und liefert ein bei 157 bis 158° schmelzendes Semicarbazon. Das Oxim geht in Berührung mit Mineralsäuren sofort in ein homologes Piperidon, $C_9H_{15}NO$, über. Die doppelte Bindung wird durch die Kaliumpermanganatprobe, sowie durch die Addition von Brom angezeigt. Daß die doppelte Bindung der Ketogruppe nicht benachbart ist, geht daraus hervor, daß das Keton mit Natrium und Alkohol nur unter Affizierung der Ketogruppe angegriffen wird. Es entsteht der ungesättigte Pinocamphorylalkohol, $C_9H_{15}.OH$:



welcher bei etwa 203° siedet.

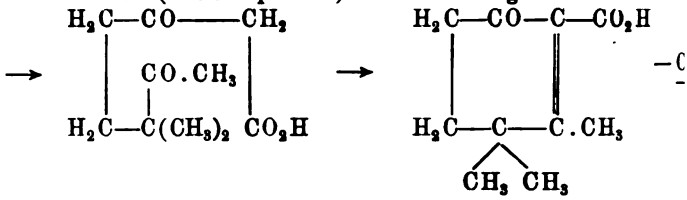
Isocampherphoron, $C_9H_{14}O$, isomer mit Isacetophoron, wurde von Tiemann[1]), von der β-Campholensäure ausgehend, erhalten. Neben dem normalen Oxydationsprodukt derselben, der β-Dioxycampholensäure (S. 506), entsteht durch weitere Oxydation der letzteren eine ölige Säure, welche bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure Kohlendioxyd abspaltet und Isocampherphoron liefert. Letzteres ist eine eigenartig nach Menthon riechende Flüssigkeit, welche bei 217° siedet und das spez. Gew. 0,9424 bei 20° besitzt. Das Semicarbazon, $C_{10}H_{17}N_3O$, schmilzt bei 211°. Mit alkoholischem Hydroxylamin entsteht das Oxaminooxim, $C_9H_{15}{<}^{N.OH}_{NH.OH}$, vom Schmelzp. 153°. Brom und Kaliumpermanganat werden von dem Keton augenblicklich entfärbt.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht als erstes Produkt Dimethyl-4,4-hexanon-5-säure-1, bei stärkerer Einwirkung $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure. Daher läßt sich die Bildung und der Abbau des Isocampherphorons, unter Berücksichtigung der Konstitution der β-Campholensäure, in folgender Weise veranschaulichen:

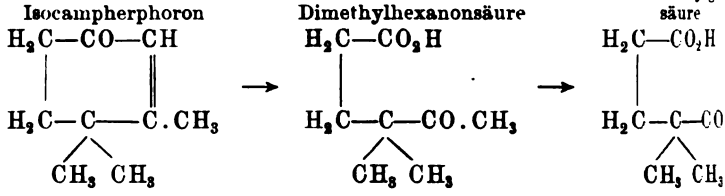


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 249 (1897).

Diketonsäure (Zwischenprodukt) → Ölige Säure

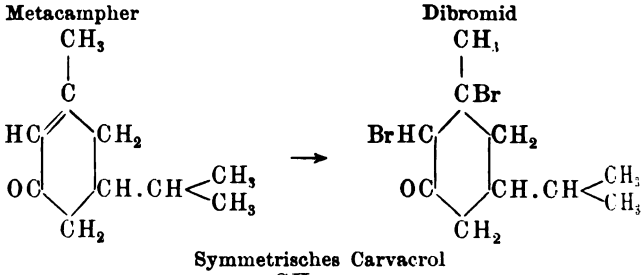


Isocampherphoron → Dimethylhexanonsäure → αα-Dimethylgl säure

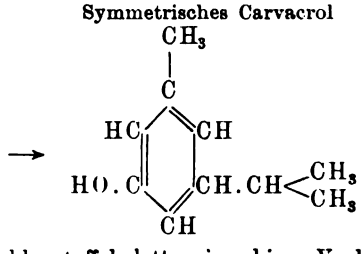


Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexen-6-on-5, oder M
campher, $C_{10}H_{16}O$, erhielt Knövenagel[1]) nach der allgem
Methode aus Acetessigester und Isobutyraldehyd. Es siedet bei
$D_4^{15} = 0{,}939$. Bei der Reduktion geht es in 1,3-Menthanon-5 (S.
über. Das durch Bromaddition entstehende Dibromid liefert
Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff symmetrisches Carvacrol:

Metacampher → Dibromid



Symmetrisches Carvacrol



Dasselbe Kohlenstoffskelett wie obige Verbindung enthält
der sogenannte Isocampher, $C_{10}H_{16}O$. Dieser bei etwa 216° sie
Körper entsteht aus Campheroxim, wenn man es mit salpetriger
behandelt und das dabei erhaltene Camphernitrimin in eiskalte
zentrierte Schwefelsäure einträgt (Angeli und Rimini[2]):

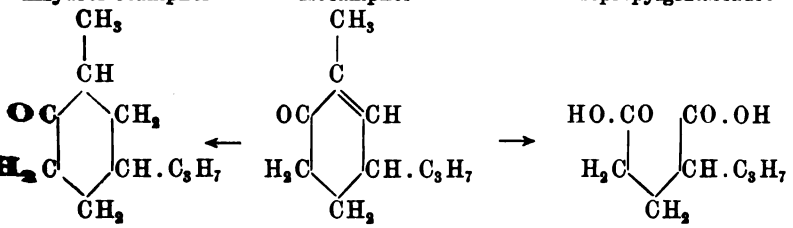
[1]) Ann. Chem. Pharm. **288**, 328, 357 (1896); **297**, 113 (189
[2]) Gazz. chim. ital. **26**, II, 34 (1896); Rimini, Chem. Centralbl. 19
857; Spica, ibid. **1901**, II, 1160.

Campheroxim Camphernitrimin Isocampher

$$C_9H_{16}{>}C{:}NOH \xrightarrow{HO.NO} C_9H_{16}{>}C{:}N.NO_2 \rightarrow C_{10}H_{16}O + N_2O.$$

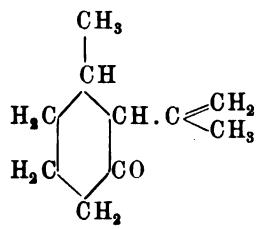
Isocampher geht durch Hydrierung in ein gesättigtes Keton, den Dihydroisocampher, $C_{10}H_{18}O$, über, welcher mit Benzaldehyd eine bei 217° schmelzende Benzalverbindung gibt, und liefert bei der Oxydation α-Isopropylglutarsäure. Die beiden Ketone haben daher wahrscheinlich die Formeln:

Dihydroisocampher Isocampher Isopropylglutarsäure



Isocampher wäre danach Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexen-1-on-6. Dementsprechend ist es in m-Cymol überführbar (Spica).

Auch ein o-Menthenon-3, welches also Methyl und Isopropyl in der 1,2-Stellung enthält, ist bekannt. Wallach [1]) erhielt es durch Kondensation von Aceton mit Methylhexanon in Gegenwart von alkoholischem Kali. Es siedet bei 214 bis 215°; spez. Gew. bei 20° = 0,918. Das Keton bildet zwei Semicarbazone vom Schmelzp. 100 bzw. 144°. Die Formel



entspricht seinem Verhalten am besten. So wird es bei der Hydrierung nicht verändert (vgl. S. 739), und da es weder mit Pulegon, noch mit Isopulegon identisch ist, ist der Acetonrest in der Stellung 2 eingetreten.

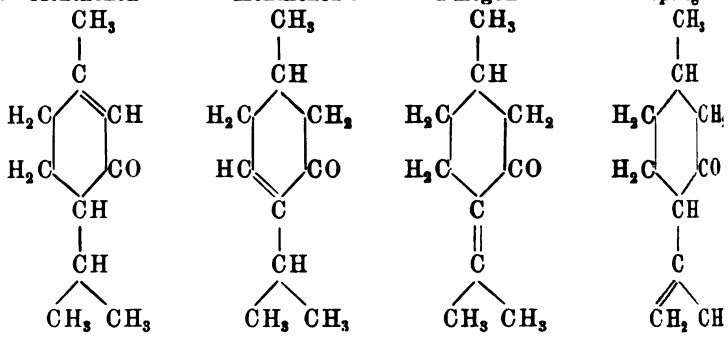
p-Menthenone, $C_{10}H_{16}O$.

Mit den beiden letztgenannten Verbindungen isomer sind die para- oder 1,4-Menthenone, welche wegen ihrer Beziehungen zu den Terpenenen von Interesse sind. Sie enthalten sämtlich die Methyl- und Isopropylgruppe in der Stellung 1 und 4 und unterscheiden sich voneinander durch die Lage der doppelten Bindung sowie der Ketongruppe.

Von den p-Menthenonen-3 sieht die Theorie die Existenz von sieben Strukturisomeren voraus, von denen folgende vier bekannt sind:

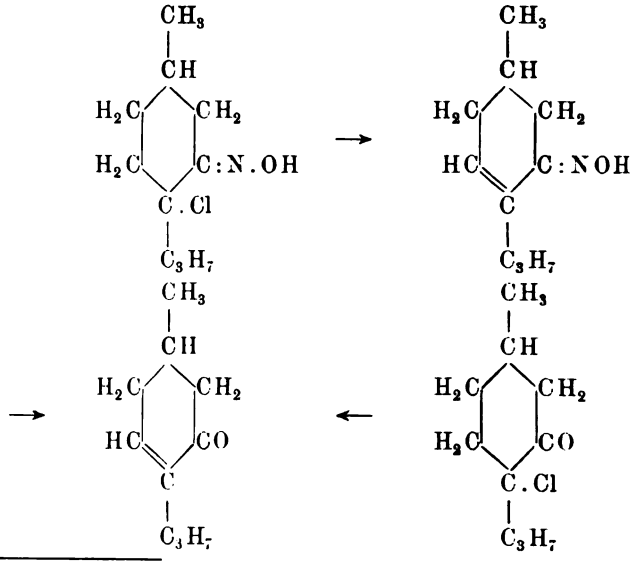
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1597, 2955 (1896); Ann. Chem. Pharm. 300, 267 (1898).

Δ^1-Menthenon-3 Δ^4-Menthenon-3 $\Delta^{4(8)}$-Menthenon-3 Pulegon $\Delta^{8(9)}$-Menthenon Isopulegon



Δ^1-Menthenon-3 wurde von Callenbach[1]) aus dem bei Einwirkung von Methylenjodid auf Natriumacetessigester entstehen Methyl-1-hexen-1-on-3-carbonsäureester-6 (S. 414; vgl. auch S. 7 durch Einführung der Isopropylgruppe in 4 und Verseifung erhal Es siedet bei 217 bis 219° und riecht campherartig.

Δ^4-Menthenon-3 entsteht aus Menthennitrosochlorid, wel mit alkoholischem Natron das Oxim des Menthenons liefert (Urban Kremers[2]); das freie Keton wird daraus bei der Hydrolyse gewon v. Baeyer erhielt denselben Körper durch Kochen von 4-Chlorment mit Eisessig und Natriumacetat. Aus diesen Umwandlungen ergibt die Konstitution des Menthenons:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 644 (1897); vgl. auch ibid. **38**, 969, (1905). — [2]) Amer. chem. Journ. **16**, 395 (1894); Richtmann u. Krem ibid. **18**, 762 (1896); Wallach, Ann. Chem. Pharm. **305**, 272 (1899).

› Abspaltung nach der Isopropylgruppe hin würde zum Pulegon
on dem das Δ^4-Menthenon deutlich verschieden ist. Letzteres
i 206 bis 208° und zeigt bei 20° das spez. Gew. 0,916. Das
:hmilzt bei 63 bis 66°. Mit Schwefelwasserstoff tritt es zu
212 bis 215° schmelzenden Verbindung zusammen. Es läßt
lenthol reduzieren, und sein bei 36° schmelzendes Dibromid,
$_2$O, geht beim Erwärmen unter Bromwasserstoffabspaltung in
über. Beide Ergebnisse sprechen für die obige Formel
h und Steindorff[1]).

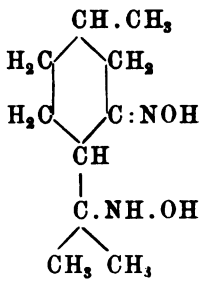
egon oder $\Delta^{4(8)}$-Menthenon-3 kommt in der Natur vor
de 1891 von Beckmann und Pleißner[2]) in dem Poleyöl
etha pulegium) aufgefunden, welches zu etwa 80 Proz. aus
eton besteht. Außerdem kommt es in dem ätherischen Öl von
pulegioides und *Pycnanthemum lanceolatum* vor. Man gewinnt
m Poleyöl durch fraktionierte Destillation und reinigt es von
ten Verunreinigungen über die Natriumbisulfitverbindung,
beim längeren Schütteln des mit $^1/_4$ Vol. Alkohol versetzten
els Natriumbisulfitlösung leicht entsteht[3]). Das in der Natur
ende Pulegon ist rechtsdrehend mit $[\alpha]_D = +22{,}89$. Die
optisch aktiven Formen sind nicht bekannt.

gon siedet in reinem Zustande bei 221 bis 222°; das spez.
rägt 0,936. Es verbindet sich nicht mit Natriumbisulfat, wohl
Chlor- und Bromwasserstoffsäure zu dem Hydrochlorid,
O, und Hydrobromid, $C_{10}H_{17}BrO$, welche schön kristalli-
Ersteres bildet centimetergroße Kristalle, welche bei 24 bis 25°
n, letzteres, das in wetzsteinartigen Kristallen auftritt, bei
Sie werden leicht durch alkoholisches Kali in Pulegon zurück-
elt.

bis-Nitrosopulegon, $(C_{10}H_{15}NO_2)_2$, ist für Pulegon
ristisch und kann zu seiner Identifizierung dienen[3]). 2 ccm
mit 2 ccm Ligroin und 1 ccm Amylnitrit vermischt und mit einer
ingen Menge konzentrierter Salzsäure versetzt, gibt nach 20 bis
nden Trübung, und die Masse erstarrt zu einem Brei von
feinen, langen Nadeln des Nitrosokörpers, welcher indes beim
allisieren zersetzt wird.

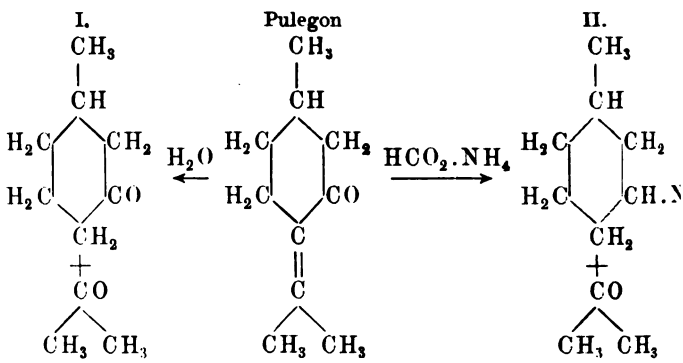
s Semicarbazid des Pulegons, $C_{11}H_{19}N_3O$, schmilzt bei 172°
yer und Henrich), das Oxim, $C_{10}H_{16}{:}NOH$, bildet bei 118
schmelzende Prismen[4]). Über das Pulegonhydroxylamin
364, sowie bei Semmler[5]). Das Pulegondioxim der Formel

Chem. Centralbl. **1903**, II, 1373. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **262**, 1 — [3]) v. Baeyer und Henrich, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 652 — [4]) Ann. Chem. Pharm. **289**, 347 (1896). — [5]) Ber. d. deutsch. es. **37**, 2282 (1904).



schmilzt bei 118° (Semmler[1]).

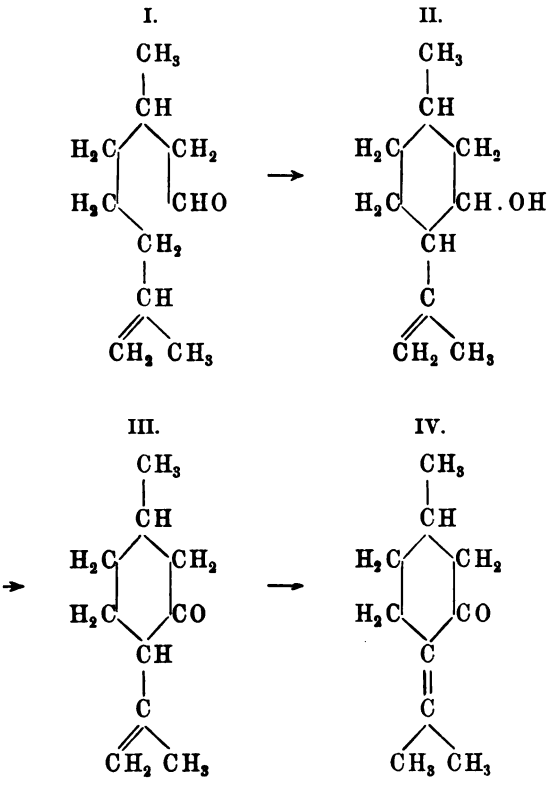
Beckmann und Pleißner zeigten, daß Pulegon unter Au von Wasserstoff in ein Menthon übergeht (vgl. S. 659), welche zu l-Menthol reduziert werden kann. Dadurch ist die Lage d gruppe in Stellung 3 bewiesen. Semmler[2]) fand, daß es Oxydation mit Kaliumpermanganat β-Methyladipinsäure liefert folgerte er, daß die doppelte Bindung in der Stellung 4(8) v ist. Die somit ermittelte Formel wurde von Wallach[3]) best fand, daß Pulegon beim Kochen mit wasserfreier Ameisensä beim Erhitzen mit Wasser auf 250° in Methyl-1-cyklohexan und Aceton hydrolytisch gespalten wird. In Übereinstimmu geht es beim Kochen mit Ammoniumformiat in das Formiat des 1-amino-3-cyklohexans (II.) über[4]):



Die Synthese des Pulegons ist von Tiemann und Schmi Citronellal (I.) ausgehend verwirklicht worden. Durch Ko Essigsäureanhydrid geht letzteres in das Acetat des Isopule $\Delta^{3(9)}$-Menthenols-3 (II.) über, welches nach dem Verseifen zu Is (III.) oxydiert wird. Von Isopulegon gelangten sie durch Be mit Barytwasser zu Pulegon (IV.):

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 147 (1905). — [2]) Ibid. **25**, 35 vgl. ibid. **26**, 774 (1893). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **289**, 337 [4]) Vgl. auch Klages, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2566 (1899); und Röder, ibid. **32**, 3361 (1899). — [5]) Ibid. **30**, 22 (1897).

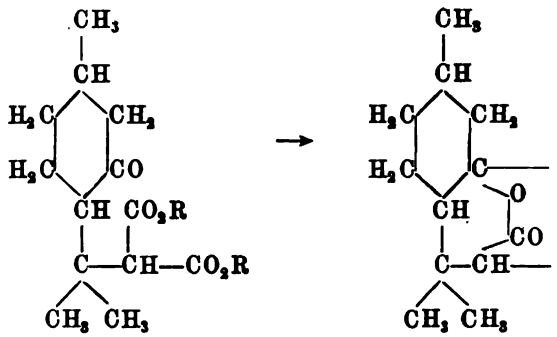


·ch Behandlung des öligen Pulegondibromids mit alkoholischem
ntsteht die schon S. 569 erwähnte Pulegensäure, $C_{10}H_{16}O_2$,
asische, ungesättigte Säure, welche wahrscheinlich den Fünf-
hält.

tessigester kondensiert sich in Gegenwart von Zinkchlorid mit Eisessig aufgelösten Pulegon zu Pulegenaceton, $C_{13}H_{20}O$, mit Jonon isomer ist, aber keinen Veilchengeruch besitzt. Nach [1]) tritt hierbei ein Molekül Aceton unter Beteiligung des Ketonffes in Reaktion; der Körper hätte die Zusammensetzung

$_6H_7 : CH.CO.CH_3$. Die S. 744 erwähnte Addition von Natriumureester führt zunächst zu einem Pulegonmalonsäureester, beim Verseifen in das Dilakton der Pulegenmalonsäure, $_4$, verwandelt wird, welches bei 104° schmilzt (Vorländer rtner[2]):

Compt. rend. **127**, 870 (1898). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **304**, 21 Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3185 (1900).



Harries fand, daß das Pulegonhydrobromid in methyl
Lösung durch basisches Bleinitrat in Isopulegon oder Δ^8
non-3, $C_{10}H_{16}O$, übergeht. Das rechtsdrehende Isopule
ein Gemenge von Stereomeren darstellt[1]), wurde von Ti
Schmidt[2]), bei der obenerwähnten Synthese des Pulegons,
produkt aufgefunden. Es entsteht aus dem Isopulegol durc
mit Chromsäuremischung. Über das bei 173° schmelzende
azon gereinigt, siedet es unter 12 mm Druck bei 90°. M
amin reagiert das aus Isopulegol entstehende Isopulegon u
zweier isomerer Oxime, von denen das eine mit Wasserdäm
ist und bei 120 bis 121°, das andere bei 134° schmilzt. Das
hydrobromid entstehende Isopulegon ist dagegen linksd
einheitlich. Es liefert nämlich ein einheitliches, bei 143° s
Oxim und ein Semicarbazon vom Schmelzp. 182 bis 183°.
dem Schema (CH_3 = X; C_3H_5 = Y; O = ZZ) kann Is
vier aktiven Formen auftreten:

$$1.\ \frac{XZY}{Z};\quad 2.\ \frac{YZX}{Z};\quad 3.\ \frac{XZ}{ZY};\quad 4.\ \frac{ZX}{YZ},$$

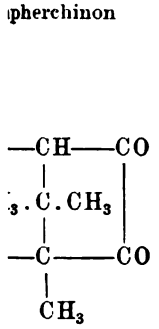
was mit den obigen Erfahrungen in Einklang steht. Das
von Tiemann und Schmidt wäre eine Gemenge von zw
Isomeren, dasjenige von Harries und Röder dagegen eine
vier Formen.

Mit Pulegeon nahe verwandt ist ein Diketon, $C_{10}H_{14}$
von seinen Entdeckern, Manasse und Samuel[3]), Oxyca
von Bredt[4]), welcher seine Konstitution feststellte, Iso
chinon genannt wurde. Der Körper entsteht durch Einw
kalter konzentrierter Schwefelsäure auf Campherchinon un
es bei geeigneter Oxydation in δ-Dimethyl-δ-oxylävulinsäur
in folgender Weise:

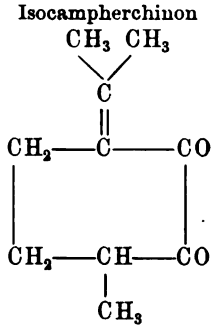
---

[1]) Harries und Röder, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**,
— [2]) Ibid. **30**, 22 (1897); **32**, 825 (1899). — [3]) Ibid. **30**, 3157
3258 (1898). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **314**, 388 (1901).

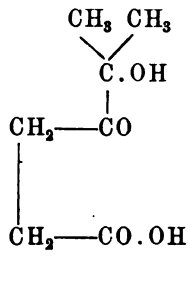
ıpherchinon



Isocampherchinon



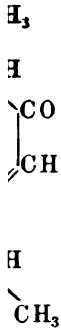
δ-Dimethyl-δ-oxy-lävulinsäure



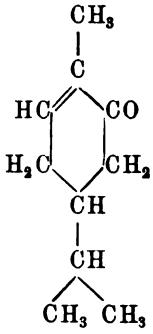
ampherchinon kristallisiert aus kochendem Wasser in silberen Blättchen vom Schmelzp. 113° und entfärbt Kaliumanat augenblicklich. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelrd es glatt in Aceton und eine Säure, $C_7H_{12}O_2$, gespalten, ınter Annahme einer Pinakolinumlagerung, wohl eine Methylpentancarbonsäure darstellt.

den theoretisch möglichen sieben strukturisomeren 1,4- oder ıonen-2 sind vier bekannt, nämlich:

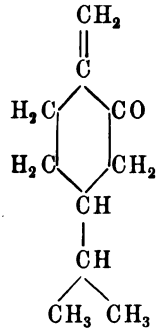
enon-2,



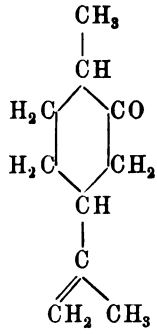
Δ^6-Menthenon-2, Carvotanaceton



$\Delta^{1(7)}$-Menthenon-2 (?)



$\Delta^{8(9)}$-Menthenon-2, Dihydrocarvon



·venon, $C_{10}H_{16}O$, ist ein häufig beobachtetes Umlagerungsvieler Körper der Terpengruppe. Wallach[1]) erhielt es zuerst rmol, beim Erwärmen des aus Terpineol entstehenden Menthan-1,8 mit verdünnter Schwefelsäure:

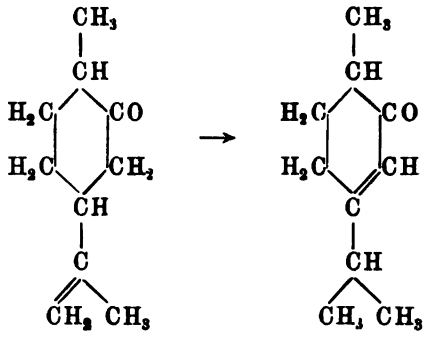
$$C_{10}H_{17}(OH)_3 = 2\,H_2O + C_{10}H_{16}O.$$

z darauf wurde es von v. Baeyer[2]) aus dem isomeren Dihydrourch Einwirkung von kalter konzentrierter Schwefelsäure sowie ıchen von Caron am Rückflußkühler, von Wallach[3]) aus

---

an. Chem. Pharm. **277**, 110, 122 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. 1917 (1894). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **286**, 129 (1895).

Dihydrocarvon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäu
In diesen Fällen wird die doppelte Bindung $\Delta^{8(9)}$ des Dih
in die Stellung Δ^{3} verlegt:



Als Umwandlungsprodukt des Dihydrocarvons entsteht Carv
bei seiner Bildung aus Campher (S. 227) durch Einwirkun
zentrierter Schwefelsäure (Bredt[1]).

Carvenon siedet bei 231 bis 233°, riecht carvonartig
spez. Gew. 0,926 bei 19°. Seinem optischen Verhalten nac
Menthadienol[2]), reagiert aber wie ein Keton und liefert ein
Schmelzp. 91°, ein Oxaminooxim vom Schmelzp. 167 bi
ein Semicarbazon, welches bei 202° schmilzt. Natrium
führen es in Menthanol-2 über, beim Kochen mit Ferrichlo
Carvacrol. Mit Natriumbisulfit verbindet es sich nicht.

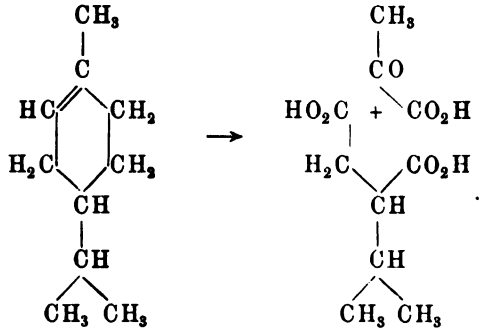
Die Konstitution des Carvenons wurde von Tie
Semmler[3]) aufgeklärt durch den oxydativen Abbau zu
dicarbonsäure, $C_{10}H_{18}O_5$, welche als α^1-Oxy-α-methyl-α
adipinsäure erkannt wurde, da sie bei weiterer Oxydatio
Ketonsäure, die 2,6-Dimethylheptanon-5-säure-1, $C_9H_{16}O_3$, i
glutarsäure übergeht. Auf einen anderen Beweis für die K
welcher auf dem Verhalten seines Oxaminooxims beruht (I
wird außerdem verwiesen.

Carvotanaceton oder Δ^{6}-Menthenon-2, $C_{10}H$
Semmler[5]) durch Erhitzen von Thujon oder Tanaceton au
scheint auch in den hochsiedenden Anteilen des Thujaöles vo
(Wallach[6]), ob als natürliches oder als durch die Destillatio
Umwandlungsprodukt des Thujons, bleibt unentschieden. K
228° und besitzt bei 17° das spez. Gew. 0,9373. Diese Zahl
sich auf die inaktive Verbindung. Eine aktive und z

[1]) Ann. Chem. Pharm. **314**, 369 (1901). — [2]) Brühl, Ber
chem. Ges. **32**, 1222 (1899). — [3]) Ibid. **31**, 2889 (1898). — [4]) I
organischen Chemie von V. Meyer und P. Jacobson, II, 1, S. 9
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 895 (1894); **33**, 2454 (1900). —
1955 (1895); Ann. Chem. Pharm. **275**, 183 (1893); **279**, 385 (18

drehende Modifikation ist aus dem Dihydrobromid des Carvons bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol gewonnen (Harries[1]). Das Oxim des letzteren schmilzt bei 75 bis 77°, das der inaktiven bei 92 bis 94°. Mit Schwefelwasserstoff tritt Carvotanaceton zu einer Verbindung (vgl. S. 744), mit Hydroxylamin zu einem Oxaminooxim zusammen.

Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol liefert Carvotanaceton Menthanol-2. Daraus sowie durch seinen Abbau bei der Oxydation, wobei es durch Kaliumpermanganat in Brenztraubensäure und Isopropylbernsteinsäure zerfällt (Semmler), erfolgt seine oben angegebene Konstitution. Letztere Spaltung:



ist auch für die Konstitutionsbestimmung des Carvons (siehe dieses) besonders wichtig.

Oxy-8-carvotanaceton, $C_{10}H_{16}O_2$, entsteht durch längeres Schütteln von Carvon mit 40 proz. Schwefelsäure (Rupe und Schlochoff[2]), wobei Wasser an die doppelte Bindung der Propenylgruppe addiert wird. Der Körper siedet unter 10 mm Druck bei 154° und schmilzt bei 41 bis 42°. Das Oxim zeigt den Schmelzp. von 114°, das Semicarbazon schmilzt bei 176°.

$\Delta^{1(7)}$-Menthenon-2, $C_{10}H_{16}O$, (Formel siehe oben), entsteht aus dem Chlor-1-carvomenthon (S. 670) beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig (v. Baeyer und Oehler[3]). Da Carvotanaceton hierbei nicht entsteht, muß die Chlorwasserstoffabspaltung nach der Methylgruppe hin stattfinden[4]). Es siedet bei 233 bis 235° und hat kümmelartigen Geruch. Das Semicarbazon, $C_{11}H_{21}N_3O_2$, welche unter Wasseraddition entsteht, zeigt den Schmelzp. 222 bis 223°.

Dihydrocarvon oder $\Delta^{8(9)}$-Menthenon-2, $C_{10}H_{16}O$, ist das vierte und wichtigste Glied dieser Reihe, da es zu mehreren in der Natur vorkommenden Produkten in Beziehung steht. Es wurde 1893 fast gleichzeitig von Wallach und Kerkhoff[5]), sowie von v. Baeyer[6])

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1924 (1901). — [2]) Ibid. **38**, 1719 (1905). — [3]) Ibid. **29**, 35 (1896). — [4]) Semmler, ibid. **33**, 2458 (1900). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 114 (1893). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 823 (1893).

durch Oxydation des aus Carvon durch Hydrierung und Redu stehenden Dihydrocarveols (S. 734) mit Chromsäure erhalten

Statt über Dihydrocarveol kann es leichter durch Hydrierung des Carvons mit Zinkstaub und wässerig-alk Natronlauge erhalten werden [1]). Man bringt zu dem End nicht zu geräumigen Kolben nacheinander 100 ccm Wasser, staub, 25 g in 50 ccm Wasser gelöstes Ätzkali, 20 ccm C 250 ccm Alkohol. Das Gemisch wird tüchtig durchgeschüttelt dann vier bis fünf Stunden lang auf dem Wasserbade unter gekocht. Wenn der Carvongeruch verschwunden ist, destil den Alkohol ab; mit diesem geht bereits etwas Dihydroca Man treibt alsdann mit Wasserdampf das Dihydrocarvon ü das rohe Produkt von mitgebildetem Dihydrocarveol zu befr es mit Natriumbisulfitlösung gut durchgeschüttelt, die sich Kristalle nach 24 Stunden abgesaugt, mit Alkoholäther gewa nach dem Abpressen mit Natronlauge zerlegt.

Das reine Dihydrocarvon ist ein bei 221 bis 222° sied welches das spez. Gew. 0,928 bei 19° hat und zugleich nach und Carvon riecht.

Je nachdem man von d- oder l-Carvon (bzw. Dihydrocar geht, ist das Dihydrocarvon rechts- oder linksdrehend; die Formen sind Spiegelbildisomere zueinander, da ihre Oxime, C_{10} bei 88 bis 89° schmelzen, während durch Vereinigung derse bei 115 bis 116° schmelzende r-Form entsteht. Da das Dihy vier optischen Isomeren (S. 351) entspricht (X = CH_3; Y ZZ = O):

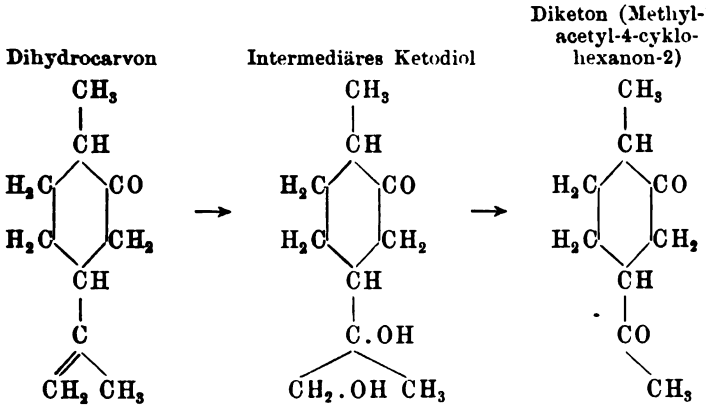
$$1.\ \frac{XZY}{Z};\quad 2.\ \frac{YZX}{Z};\quad 3.\ \frac{XZ}{ZY};\quad 4.\ \frac{ZX}{YZ},$$

so sind die bekannten Modifikationen entweder 1. und 2. oder Andere Konfigurationsformen als diese sind bisher nicht worden [2]).

Die Konstitution des Dihydrocarvons erfolgt aus den (S. 735) erwähnten Abbau des entsprechenden Alkohols, des carveols, zu m-Oxytoluylsäure (Tiemann und Semmler [3]). Oxydation mit Chromsäure gibt Dihydrocarvon ein Diketon, welches ein in zwei Modifikationen auftretendes Dioxim vom punkt 197 bis 198° bzw. 175 bis 176° liefert. Es entspricht d Dihydrocarveol erwähnten Methyl-1-acetyl-4-cyklohexanol-2:

---

[1]) Wallach und Schrader, Ann. Chem. Pharm. 279, 377 ([2]) Vgl. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 279, 381 (1894). — [3]) Ber. d. chem. Ges. 28, 2141 (1895).



Dasselbe Diketon scheint, neben dem Ketodiol und anderen Produkten, bei der Oxydation des Dihydrocarvons mit Kaliumpermanganat zu entstehen (Wallach und Scharpenack[1]). Über die Verwandlung des letzteren in Carvenon vgl. S. 755.

Mit Bromwasserstoff tritt Dihydrocarvon zu einem öligen Hydrobromid, $C_{10}H_{17}BrO$, zusammen (v. Baeyer und Blau[2]). Die aktiven Dibromide, $C_{10}H_{16}Br_2O$, welche durch Addition von Brom zu den Lösungen der aktiven Dihydrocarvone in Bromwasserstoff-Eisessig entstehen, schmelzen bei 69 bis 70° und treten zu einem r-Dibromid vom Schmelzp. 96 bis 97° zusammen (Wallach[3]). Dihydrocarvon liefert kein Oxaminooxim[4]), wodurch es sich von Pulegon scharf unterscheidet (vgl. S. 751).

Einige weitere noch nicht näher untersuchte Ketone gehören vielleicht zu den Menthenonen; es wird hier nur auf die diesbezügliche Literatur verwiesen[5]).

5. Aldehyde der Cyklohexenreihe.

Zu dieser Reihe gehören die sogenannten Cyklocitrale, $(CH_3)_3 . C_6H_6 . CHO$, welche zwei in bezug auf die Doppelbindung strukturisomere Trimethyl-1,1,5-tetrahydrobenzaldehyde-6 oder -methylal-6-cyklohexene darstellen, und aus dem olefinischen Aldehyd, Citral:

---

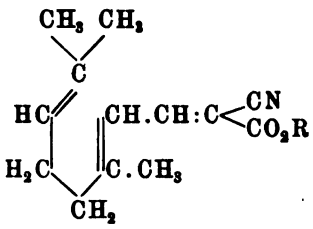
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2704 (1895). — [2]) Ibid. **28**, 2289 (1895). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **286**, 127 (1895); vgl. v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1589 (1895). — [4]) Harries und Röder, ibid. **32**, 3359 (1899). — [5]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **277**, 151 (1893); **279**, 386 (1894); **313**, 363 (1900); Kondakow und Gorbunow, Journ. prakt. Chem. [2] **56**, 248 (1897).

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C^{1}:CH^{2}.CH_2^{3}.CH_2^{4}.C^{5}(CH_3):CH^{6}.CHO^{7},$$

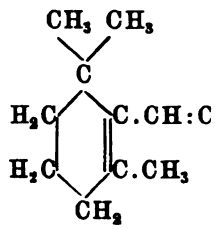
entstehen. Während letzteres durch Einwirkung von Sä Beteiligung der Aldehydgruppe und Kondensation zwi Kohlenstoffatomen 2 und 7 in Cymol übergeht, so treten Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe aufgehoben ist, wie be densationsprodukten des Citrals — dem Pseudojonon, den acetessigestern und den Citralidencyanessigestern —, die l atome 1 und 6 unter Ringschluß zusammen.

Die aus den beiden stereomeren Formen des Citrals[1]) Citralidencyanessigestern, $C_9H_{15}.CH:C<\begin{matrix}CN\\CO_2R'\end{matrix}$ gehen beim l verdünnter Schwefelsäure in zwei isomere cyklische Verbindun welche beide beim Verseifen mit Kalilauge ein Gemisch Cyklocitrale geben:

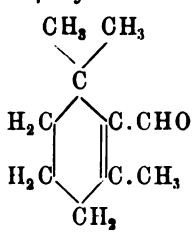
Citralidencyanessigester



Cyklocitralidencyaness

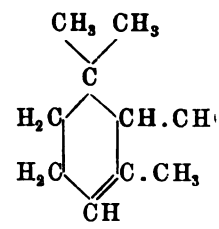


β-Cyklocitral



und

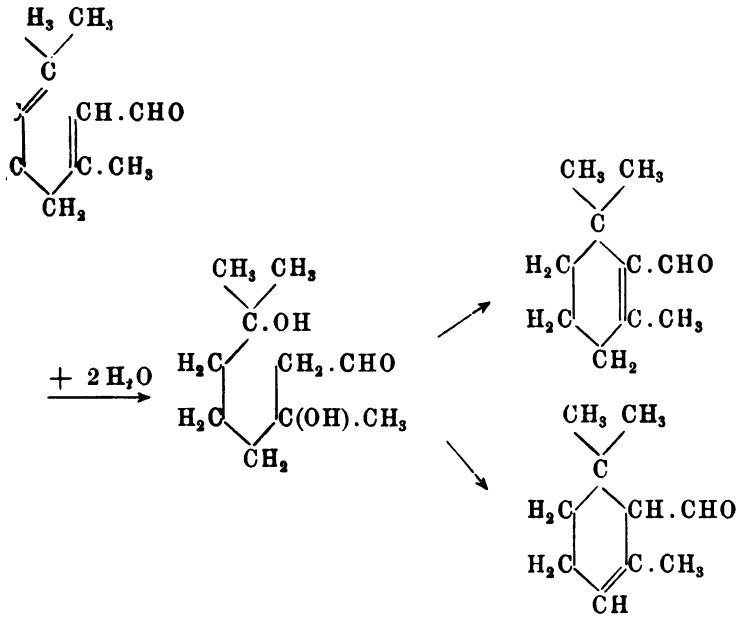
α-Cyklocitral



Die Bildung zweier strukturisomeren Körper läßt sicl erklären, daß eine Wasseraddition an den beiden Doppelbind cyklischen Isomerisierung vorangeht. Es tritt unter Ri Wasserabspaltung an den beiden Kohlenstoffatomen 1 und (zugleich erfolgt ein weiterer Austritt von Wassser, der in s tungen geschehen kann, unter Beteiligung des Hydroxyls in Wasserstoffs entweder in 6 oder 4:

---

[1]) Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3329 (1898); **32**, **33**, 877, 3719 (1900). — [2]) D. R.-P. Nr. 108335; Chem. Centralb 1177; Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3719 (1900).



Es kann auch ein anderer Weg zur cyklischen Isomerisierung des Citrals eingeschlagen werden: man kondensiert es mit primären Aminen zu Aldehydiminoderivaten, welche sich durch konzentrierte Säuren in ähnlicher Weise wie oben isomerisieren; alsdann werden die Aminreste abgespalten[1]):

$$\underset{\text{Citral}}{C_9H_{15}.CHO} \xrightarrow[-\,H_2O]{+\,NH_2.R} C_9H_{15}.CH{:}N.R$$

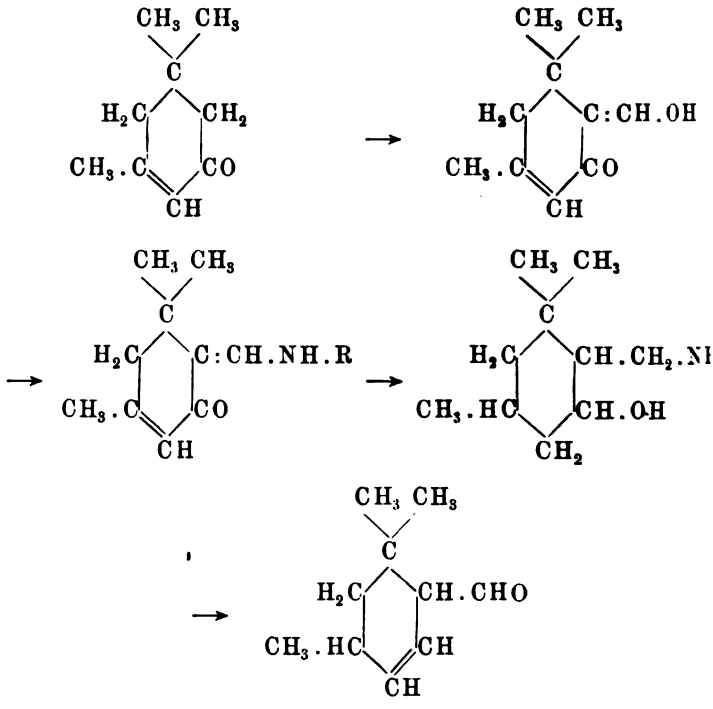
$$\xrightarrow[\text{Isomerisierung}]{\text{cyklische}} C_9H_{15}.CH{:}N.R \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{Cyklocitrale}}{C_9H_{15}.CHO} + NH_2.R.$$

Von den Cyklocitralen ist bisher nur die β-Verbindung in reinem Zustande und zwar durch Umsetzung des bei 166 bis 167° schmelzenden Semicarbazons, $C_{11}H_{19}N_3O$, mit Phtalsäureanhydrid gewonnen[2]). Das β-Cyklocitral ist ein fast farbloses Öl von carvonähnlichem Geruch, welches unter 10 mm Druck bei 88 bis 91° siedet und das spez. Gew. 0,959 bei 15° besitzt. Mit Aceton und Natriumäthylat bildet es β-Jonon. Es wird schon an der Luft zu der zugehörigen β-Cyklogeraniumsäure, $C_9H_{15}.CO_2H$, oxydiert.

Das mit den Cyklocitralen isomere Trimethyl-1,1,5-tetrahydrobenzaldehyd-2, $(CH_3)_3.C_6H_6.CHO$, entsteht nach Merling

[1]) Haarmann und Reimer, D. R.-P. Nr. 123747, Kl. 12; Chem. Centralbl. 1901, II, 716. — [2]) Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 721 (1900).

aus dem Trimethyl-1,1,5-cyklohexen-4-on-3 nach der folgenden, l nur in der Patentliteratur[1]) bekannt gewordenen Methode. Die methylenverbindungen der gesättigten und ungesättigten alicykli Ketone werden zunächst in Anilide verwandelt (vgl. unter Oxymetl campher); letztere werden dann reduziert, und durch Abspaltun Wasser sowie Oxydation die ungesättigten Aldehyde der Cyklol reihe erhalten. In dieser Weise entsteht das oben erwähnte Trim tetrahydrobenzaldehyd, ein in konzentriertem Zustande stechei sehr verdünntem deutlich nach Veilchen riechendes Öl vom Siede 90 bis 91° (Druck 18 mm), nach folgendem Schema:



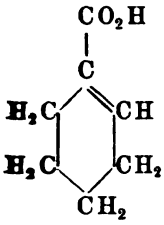
6. Carbonsäuren der Cyklohexensäure.

a) Einbasische Säuren.

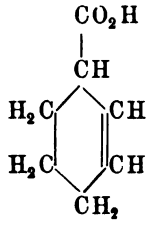
Die Cyklohexencarbonsäure, $C_6H_9.CO_2H$, oder Tetrah benzoësäure kann, je nach der Stellung der doppelten Bindu drei strukturisomeren Formen auftreten, welche sämtlich bekannt

[1]) D. R.-P. Nr. 119879, 121975, 127855 (Kl. 12); Chem. Centralbl. I, 1025; 1901, II, 248; 1902, I, 385.

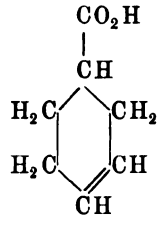
Tetrahydrobenzoë-säure



Δ^2-Tetrahydrobenzoë-säure



Δ^3-Tetrahydrobenzoë-säure



Cyklohexen-1-carbonsäure-1 oder Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure e von Aschan[1]) durch Abspaltung von Brcmwasserstoff aus Bromlohexancarbonsäure-1 (S. 685) oder durch Kochen der Δ^2-Säure tarker Kalilauge oder alkoholischem Kali[2]) erhalten. Sie ist gegen uftsauerstoff beständig, siedet bei 240 bis 243°, schmilzt bei 29° esitzt das spez. Gew. $D_{20}^{20} = 1{,}1089$. Der Methylester, C_6H_9 CH_3, siedet bei 193,5 bis 194,5°, der Äthylester, $C_6H_9 . CO_2C_2H_5$, 06 bis 208°, das Amid, $C_6H_9 . CO . NH_2$, hat den Schmelzp. 127 28°.

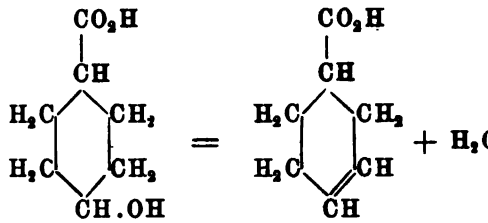
Cyklohexen-2-carbonsäure-1, Δ^2-Tetrahydrobenzoëe, ist mit der Benzoleïnsäure identisch, welche Herrmann[3]) in nem Zustande durch Einwirkung von Natriumamalgam und Salzauf Benzoësäure erhielt. Sie wird, wie bereits S. 423 angegeben, r durch arbeiten in alkalischer Lösung bei 100° unter Neutralia des aus dem Natriumamalgam resultierenden Natriumhydroxyds ittelst Kohlendioxyd gewonnen (Aschan). Die Säure ist ein ianartig riechendes Öl, welches bei 234 bis 235° siedet. Sie geht hl in freiem Zustande, wie auch als Methylester, $C_6H_9 . CO_2CH_3$, ep. 188 bis 189°) schon durch den Luftsauerstoff in Benzoësäure

Das Amid, $C_6H_9 . CO . NH_2$, bildet quadratische Blättchen oder nen, welche bei 144° schmelzen. Die Struktur der Säure ist nicht t bewiesen, geht aber aus ihrer leichten Oxydierbarkeit, ferner ihrer Umlagerung in die Δ^1-Säure durch Alkalien (Aschan), e endlich aus ihrer Nichtidentität mit dem dritten möglichen Isoın, der

Cyklohexen-3-carbonsäure-3 oder Δ^3-Tetrahydrobenzoëre hervor. Die Konstitution dieser Säure, welche von Perkin .[4]) durch Wasserabspaltung aus der Oxy-4-cyklohexancarbonsäure-1 887) erhalten wurde, ist nämlich durch die Synthese festgestellt:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2617 (1891); Ann. Chem. Pharm. 231 (1892). — [2]) Braren und Buchner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3455 (1900). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **132**, 75 (1864). — [4]) Journ. chem. 85, 431 (1904).



Die Δ^3-Tetrahydrobenzoësäure ist ein farbloses, bei 748 mm) siedendes Öl von unbehaglichem Geruch, welches Temperatur zu einer gegen 13° schmelzenden Masse erstar

Ein Trioxyderivat der Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure ist d säure, $C_6H_6(OH)_3.CO_2H$, welche in den Früchten v *religiosum* sowie den echten chinesischen Sternanisfrüchte und 1885 von Eykman[1]) entdeckt sowie später genau wurde[2]). Sie bildet ein aus feinen Nadeln bestehendes K vom Schmelzp. 184° und spez. Gew. 1,599 bei 14°. In leicht, in wasserhaltigem Alkohol mäßig löslich, bildet sie stark übersättigte, sirupdicke Lösungen. In absolutem Al kaum, in absolutem Äther, Chloroform und Benzol nahe Sie reduziert weder ammoniakalische Silberlösung noch F Lösung, dagegen Kaliumpermanganat momentan, und is gesättigt. Sie ist ihrem Leitungsvermögen nach scharf ein zeigt sich optisch aktiv; das Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D$ = Das Ammoniumsalz kristallisiert gut in großen rhombischer

Shikimisäure wird durch Fettsäureanhydride in Triac verwandelt, wodurch sie als Trioxyverbindung charakte Bei der trockenen Destillation des Kalksalzes entsteht Phe Erhitzen des Kalksalzes auf etwa 230° werden Oxyderivate erhalten. Von konzentrierter Salzsäure wird die Säure auf d bade teilweise in p-Oxybenzoësäure verwandelt:

$$C_7H_{10}O_5 = 2\,H_2O + C_6H_4{<}^{OH}_{CO_2H}.$$

Naszierender Wasserstoff erzeugt Hydroshikimisäure (S. 6 mit Salzsäure auf dem Wasserbade in Benzoësäure übergel

$$C_6H_7(OH)_3.CO_2H = C_6H_5.CO_2H + 3\,H_2O.$$

Brom addiert sich zu Dibromshikimisäure, woraus dann übe lakton die Dioxyhydroshikimisäure entsteht (S. 690):

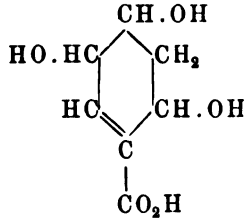
$$C_6H_6(OH)_3.CO_2H \longrightarrow C_6H_6Br_2(OH)_3.CO_2H$$

$$\longrightarrow C_6H_6Br(OH)_3{<}^{O}_{CO} \longrightarrow C_6H_6(C$$

Nach diesen Umwandlungen enthält die Shikimisäure e

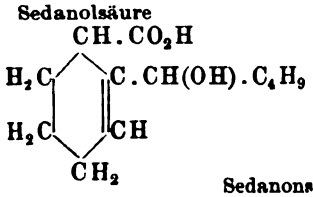
[1]) Rec. d. trav. chim. d. Pays. Bas. 1885, 32; 1886, 299. deutsch. chem. Ges. 24, 1278 (1891).

sättigten Cyklohexanring und drei alkoholische Hydroxyle; sie ist eine Trioxycyklohexencarbonsäure. Die Bildung der p-Oxybenzoëre zeigt, daß sie ein Hydroxyl in der Stellung 4 enthält, woraus vorgeht, daß sie keine Δ^3-Säure ist. Aus der geringen Leitfähigkeit 0C = 0,0071), verglichen mit der der Hydrosäure (100 C = 0,0031), e aus der erheblichen Steigerung der Leitfähigkeit beim Übergang die Dibromshikimisäure (100 C = etwa 0,75) und Dioxyshikimi- (100 C = 0,072) ergibt sich, daß die Shikimisäure eine Δ^1-Säure dies wird auch dadurch wahrscheinlich, daß sie beim mäßigen Er- mit Alkalilaugen nicht umgelagert wird, was sonst bei den äuren leicht stattfindet. Auf den Umstand weiterhin bezugnehmend, die leicht erfolgende Bildung von p-Oxybenzoësäure bzw. Benzoë- eine Stellung der Hydroxyle voraussetzt, welche die Wasseraltung von benachbarten Kohlenstoffatomen begünstigt, gelangte man durch seine genaue und mit allen chemischen und physikam Hilfsmitteln ausgeführte Untersuchung zu dem Schluß, daß die imisäure eine Trioxy-2,4,5-cyklohexen-6-carbonsäure-1 ist:

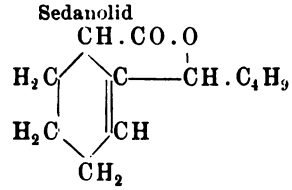


Weitere in der Natur vorkommende Derivate der Tetrahydrobenzoëen sind die Sedanolsäure, $C_{12}H_{20}O_3$, und ihr Lakton, das anolid, $C_{12}H_{18}O_2$, welche nebst der Sedanonsäure, $C_{12}H_{18}O_3$, in höher siedenden Anteilen des Sellerieöls von Ciamician und ber entdeckt wurden[1]). Durch eine exakte Untersuchung stellten für diese Körper folgende Konstitution

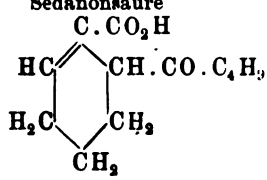
Sedanolsäure



Sedanolid



Sedanonsäure



der normalen Butylgruppe in der Seitenkette fest.

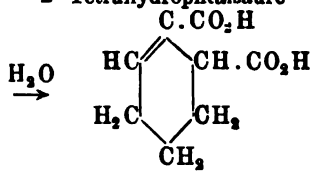
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 492, 501, 1419, 1424, 1427 (1897).

Da Sedanolsäure und Sedanonsäure durch Hydrierung tion dieselbe hydrierte Alkoholsäure, $C_6H_{10}<^{CO_2H}_{CH(OH).C_4}$ geben, so enthalten sie dasselbe Kohlenstoffskelett. Die S ist ihrem Verhalten nach eine ungesättigte Ketonsäure. derselben geht, der Beckmannschen Umlagerung unterw alkylierte Aminsäure über, welche bei der hydrolytisch Δ^2-Tetrahydrophtalsäure und normal-primäres Butylamin durch wird bewiesen, erstens, daß die Sedanonsäure den C ring enthält, und zweitens, daß die in der Seitenkette Carbonylgruppe diesem Ringe benachbart, sowie daß di Butylgruppe normal ist:

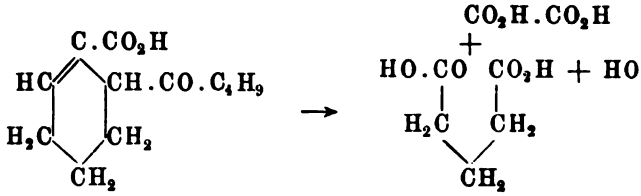
Sedanolsäureoxim — n-Butyltetrahydrophtal

$$C_6H_8<^{C(N.OH).C_4H_9}_{CO_2H} \longrightarrow C_6H_8<^{CO.NH.}_{CO_2H}$$

Δ^2-Tetrahydrophtalsäure — n-Butylamin

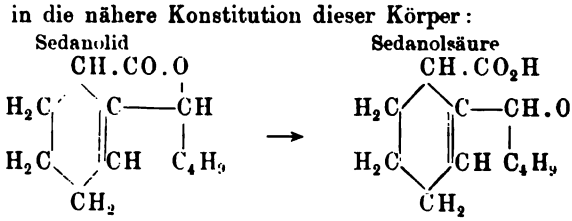


Daß die Doppelbindung in der Sedanonsäure dem Carb bart ist, wurde durch die Oxydation derselben erwiesen. nämlich Glutarsäure, Oxalsäure und normale Valeriansäure

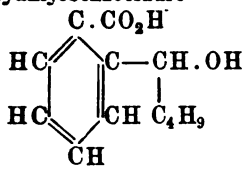


Die Sedanolsäure scheint eine doppelte Bindung in der zu enthalten, da sie bei der Oxydation mit Kaliumperman Fettsäuren, sondern, wie die leicht oxydierbare Δ^2-Tetrah säure (S. 763), in glatter Reaktion ein Derivat der Benzoës nämlich Oxyamylbenzoësäure, welche weiter in Butylphtali Dadurch wird bestätigt, daß Sedanolsäure, folglich auch da einen hydrierten Sechsring enthält; folgende Formeln gew Einblick in die nähere Konstitution dieser Körper:

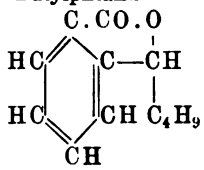
Sedanolid — Sedanolsäure



Oxyamylbenzoësäure



Butylphtalid



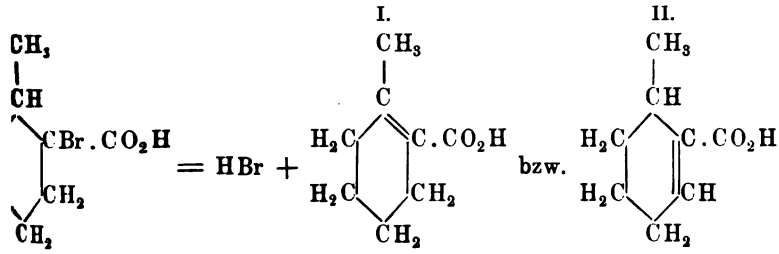
Sedanolid, $C_{12}H_{18}O_2$, ist der riechende Bestandteil des Selleries. Es siedet unter 17 mm Druck bei 185° und stellt eine farblose, Flüssigkeit von ausgesprochenem Selleriegeruch dar. Durch rige Alkalien geht es leicht in die zugehörige Oxysäure:

Sedanolsäure, $C_{12}H_{20}O_3$, über. Dieser Körper scheidet sich Versetzen seiner Äther- oder Benzollösung mit Petroläther in n ab, welche bei 88 bis 89° schmelzen, und zerfällt, namentlich reinem Zustande, freiwillig in Wasser und Sedanolid. Die Sedanol- reduziert in Gegenwart von Soda Kaliumpermanganat augen- ich.

Sedanonsäure, $C_{12}H_{18}O_3$, kristallisiert aus Benzol in derben n, welche bei 113° schmelzen, in Wasser unlöslich sind und anganat reduzieren. Das Phenylhydrazon, $C_{12}H_{18}O_2:N_2H$, ist unbeständig und schmilzt bei 130 bis 131°. Das Oxim, $_{18}O_2:NOH$, ist eine schöne, beständige Verbindung, welche fett- nde, bei 128° schmelzende Kristalle bildet (Ciamician und er).

Von den Tetrahydrotoluylsäuren, $CH_3.C_6H_8.CO_2H$, sind nde bekannt:

Eine Methyl-1-cyklohexencarbonsäure-2 ist die Tetrahydro-o- ylsäure, welche Sernow[1]) durch Abspaltung von Bromwasser- aus α-Bromhexahydrotoluylsäure erhielt und daher entweder nach el I. oder II. konstituiert ist:

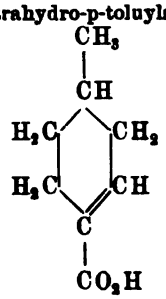


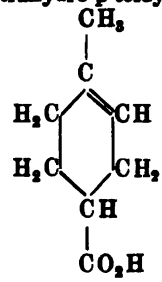
Sie kristallisiert aus heißem Wasser oder Ameisensäure in langen eln, die bei 87° schmelzen.

Von den Methyl-1-cyklohexencarbonsäuren-3 sind bisher keine annt, wohl aber von den Methyl-1-cyklohexencarbonsäuren-4 die en folgenden Strukturisomeren:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1171 (1899).

Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsä

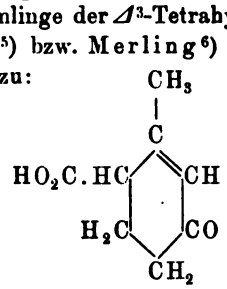
I. 

II. 

Die erstere entsteht, wie Einhorn und Willstätt durch Bromwasserstoffabspaltung aus der α-Bromhexahydr Sie schmilzt bei 132° und gibt ein Amid, $CH_3.C_6H_8.C($ Schmelzp. 132°.

Die Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäure (Formel II.) Stephan und Helle[2]) als Abbauprodukt des bei 32 bis 33 den Terpineols, des $\Delta^{3(9)}$-Menthenols-1, erhalten (vgl. S. durch Bromwasserstoffabspaltung aus Methyl-1-oxy-1-cyklol säure-4 (Perkin jun.[3]). Sie ist selbst in siedendem W löslich und kristallisiert in Blättchen vom Schmelzp. 99 bi Äthylester, $CH_3.C_6H_8.CO_2C_2H_5$, siedet unter 100 mm 155 bis 157°.

Derivate der Tetrahydro-o-toluylsäure sind die isomer 1-cyklohexen-1-on-3-carbonsäureester, $CH_3.C_6H_8$ welche durch Einwirkung von Methylenjodid auf Natracetes stehen (S. 91, Hagemann[4]). Der eine Ester, der in Alk ist und wahrscheinlich die Enolform darstellt, siedet bei 1 (Druck 18 mm) und wird von Ferrichlorid dunkel gefärbt. die Ketoform, hat fast denselben Siedepunkt (145 bis 147° und ist gegen Ferrichlorid indifferent. Natriumäthylat ve in den erstgenannten Körper. Hagemann und Callen diese Körper als Abkömmlinge der Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsä aber Rabe und Rahm[5]) bzw. Merling[6]) später zeigten Ketonsäure die Formel zu:

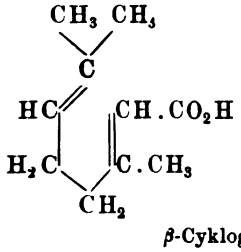


Beide gehen beim Verseifen in Methyl-1-cyklohexen-1-on-3

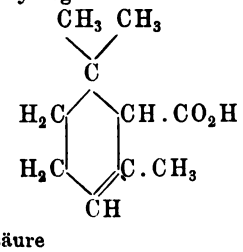
[1]) Ann. Chem. Pharm. 280, 159 (1894). — [2]) Ber. d. d Ges. 35, 2154 (1902). — [3]) Journ. chem. Soc. 85, 663 (1904). deutsch. chem. Ges. 26, 876 (1893); Callenbach, ibid. 30, 6 [5]) Ibid. 38, 969 (1905). — [6]) Ibid. 38, 979 (1905).

Anwendung dieser Ester zur Synthese dieses Ketons wurde
750 erwähnt (Callenbach[1]). Die durch Einwirkung von
thylat und Isopropyljodid auf die Ester, sowie nachheriges
erhaltene Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexen-1-on-3-
äure-6 schmilzt bei 119 bis 120° und bildet unter Kohlen-
spaltung das entsprechende Keton.
h Tetrahydroderivate der Xylylsäure und p-Xylylsäure
annt[2]), sowie methylierte Cyklohexylidenessigsäuren
loppelten Bindung in der Seitenkette[3]).
ır den höheren Homologen seien erwähnt die in bezug auf die
der doppelten Bindung strukturisomeren Cyklogeranium-
), $(CH_3)_3 . C_6H_6 . CO_2H$, welche nebeneinander einerseits aus
atischen Geraniumsäure beim Schütteln mit 65 bis 70proz.
äure, und andererseits durch Oxydation ihrer Aldehyde, der
ıle, durch vorsichtige Oxydation entstehen. Die Bildung zweier
ıomeren cyklischen Säuren wird, ähnlich wie bei den Cyklo-
S. 760), durch eine successive Wasseranlagerung und -ab-
erklärlich. Auch das aliphatische Geraniumsäurenitril bildet
ıütteln mit Schwefelsäure zwei Cyklogeraniumsäurenitrile,
n beiden Cyklogeraniumsäuren entsprechen. Diese Umwand-
ssen sich folgendermaßen in Formeln ausdrücken:

Geraniumsäure

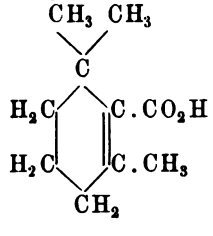


α-Cyklogeraniumsäure

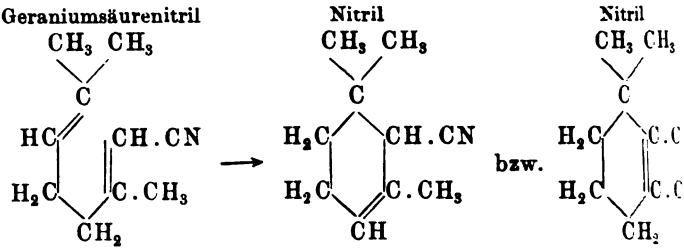


β-Cyklogeraniumsäure

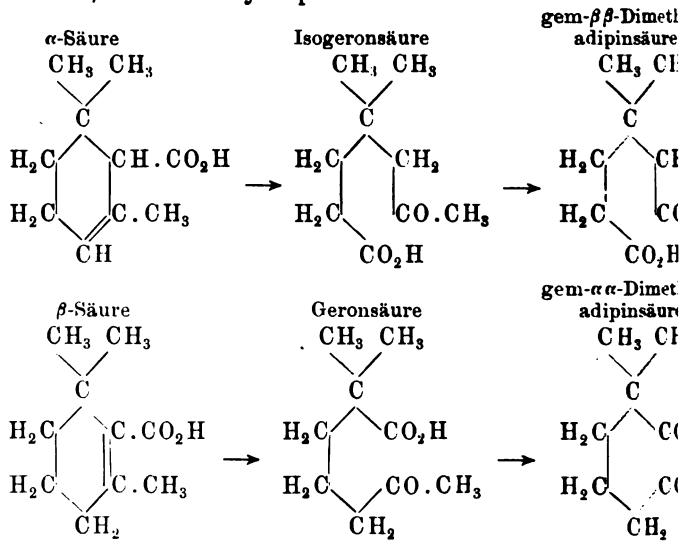
und



[1]. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 639 (1897). — [2]) Bentley und
ournal Chem. Soc. **71**, 157 (1897); Perkin und Lees, ibid. **79**, 332
rkin und Yates, ibid. **79**, 1378 (1901); Noyes, Chem. Centralbl.
7. — [3]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **314**, 147 (1901); Zelinsky,
tsch. chem. Ges. **35**, 2140 (1902). — [4]) Tiemann und Semmler,
726 (1893); Tiemann und Schmidt, ibid. **31**, 881 (1898); Tie-
l Tigges, ibid. **33**, 3713 (1900); Barbier und Bouveault,
him. [3] **15**, 1002 (1896).



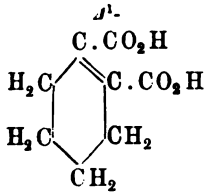
α-Cyklogeraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_2$, kristallisiert in N welche bei 106° schmelzen und bei 138° (Druck 11 mm) sieden. β-Säure bildet Prismen oder Tafeln vom Schmelzp. 93 bis 94°. sind sehr schwache Säuren, die Natriumbicarbonat nicht zu zer vermögen. Ihre Konstitution, und dabei auch die der Cyklocitr durch den oxydativen Abbau festgestellt. Die α-Säure liefer Kaliumpermanganat, Chromsäure und alkalischer Bromlösung suc behandelt, gem-ββ-Dimethyladipinsäure, die β-Säure dagegen ge Adipinsäure. Als Zwischenprodukte erscheinen Isogeronsäur Geronsäure, zwei Dimethyl-heptanonsäuren:



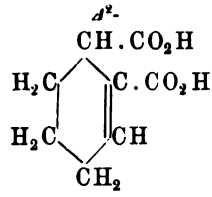
b) Zwei- und mehrbasische Säuren.

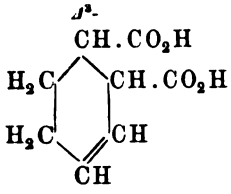
Durch direkte oder indirekte Wasserstoffanlagerung an Pht Isophtalsäure und Terephtalsäure haben v. Baeyer und seine Tetrahydroderivate dieser Säuren oder Cyklohexendic säuren, $C_6H_8(CO_2H)_2$, dargestellt. Unter diesen fanden die D der Phtal- und Terephtalsäure schon im theoretischen Teil (S. 45) Erwähnung. Die Tetrahydroderivate der Isophtalsäure, welc jüngst dargestellt wurden, finden unten (S. 773) nach den erstere

Die Derivate der Phtalsäure können in vier strukturisomeren en auftreten:

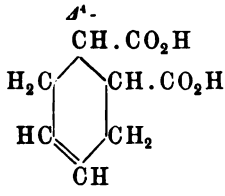


II.





IV.



nselben sind nur I., II. und IV. dargestellt worden. Außerdem wei stereomere Formen von der Δ^2-, vier von der Δ^4-Tetrahydro- zu erwarten, aber bisher nur zwei inaktive Δ^4-Säuren erhalten.

^{1}-Tetrahydrophtalsäure wurde zuerst von v. Baeyer[1]) Destillieren von Hydro- und Isohydropyromellitsäure in Form Anhydrids erhalten. Ferner entsteht das Anhydrid beim ein- gen Erhitzen von Δ^2-Tetrahydrophtalsäure auf 220 bis 230° eyer[2]). Aus dem Anhydrid, $C_6H_8(CO)_2O$, welches bei 74° t und sich von den isomeren Anhydriden durch seine Flüchtig- sterhalb 100° unterscheidet, läßt sich die freie Säure durch n in heißem Wasser erhalten. Sie ist in Wasser leicht löslich ristallisiert daraus entweder in Blättchen oder mit 1 Mol. Kristall- in Prismen. Sie schmilzt in wasserfreiem Zustande bei 120°, in das Anhydrid übergehend. Eine sodaalkalische Kalium- nganatlösung oxydiert sie zu Adipinsäure.

as Anhydrid liefert mit Anilin und substituierten Anilinen ver- me Δ^1-Tetrahydrophtalanilsäuren[3]).

^{2}-Tetrahydrophtalsäure entsteht neben der trans-Δ^4-Säure Kochen von in Soda aufgelöster Phtalsäure mit Natriumamalgam. ockene Gemisch der Säuren wird mit Acetylchlorid in der Kälte lelt, wobei nur die Δ^2-Säure anhydrisiert wird, die andere un- bleibt. Das bei 78 bis 79° schmelzende Anhydrid liefert mit Wasser die freie Säure. Sie schmilzt bei 215° und geht höher , wie erwähnt, in das Anhydrid der Δ^1-Säure über (v. Baeyer[4]) löslichkeit in Wasser beträgt 1 : 114 bei 8°.

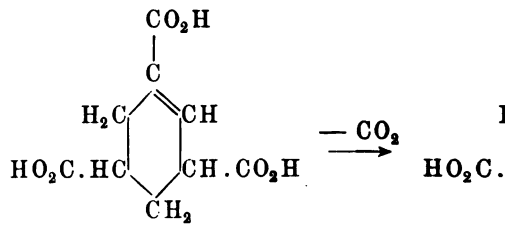
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **166**, 346 (1873). — [2]) Ibid. 258, 203 (1890). — [3]) d. deutsch. chem. Ges. **36**, 999 (1903). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 258, 190); vgl. auch Abati und de Bernardinis, Chem. Centralbl. 1905,

Δ^2-Säure wurde oben angegeben. Sie ist von säm
in Wasser schwerlöslichste (1 : 690 bei 6°) und
in Blättchen vom Schmelzpunkt 215 bis 218°. D
$C_6H_3(CO_2CH_3)_3$, schmilzt bei 39 bis 40°.

Das Anhydrid der trans-Δ^4-Tetrah
$C_6H_3(CO)_2O$, entsteht beim Kochen der Säure (
Δ^2-Säure) mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydı
aus Äther in bei 140° schmelzenden Nadeln (v. B

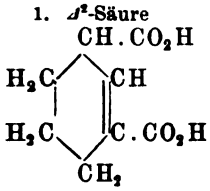
Bei der Hydrierung der Isophtalsäure n
im Kohlendioxydstrom erhielten v. Baeyer und Vill
von Tetrahydrosäuren, welche nicht weiter unters
reine Tetrahydroisophtalsäure, $C_6H_3(CO_2$
die Δ^3-Säure herausgestellt hat, erhielten Perkin ju
in Form ihres Anhydrids, als das Doppelanhyd
trimesinsäure destilliert wird:



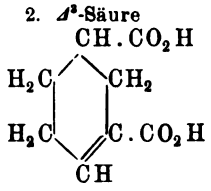
Es gelang nämlich Perkin jun. und Pickle
sondern auch die anderen Tetrahydroisophtalsäur
ausgehend darzustellen und ihre Konstitution festz

Der Theorie nach sind drei strukturisomere
säuren $C_6H_3(CO_2H)_3$ möglich, von denen außerde

1. Δ^2-Säure

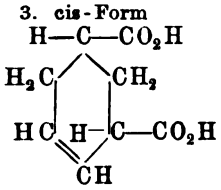


2. Δ^3-Säure

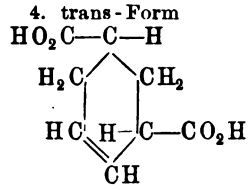


Δ^4-Säure:

3. cis-Form



4. trans-Form



. der Hydrierung von Isophtalsäure mit Natriumamalgam bei emperatur von 45° entstehen die Säuren 1. und 3. Durch der übrigen Säuren mit starker Kalilauge tritt die Säure 2. als ungsprodukt auf (vgl. S. 41 und 46). Die Säure 4. wird daurch Erhitzen ihrer cis-Form (der Säure 3.) mit Salzsäure auf bildet (S. 383).

-Tetrahydroisophtalsäure, $C_6H_8(CO_2H)_2$, ist, wie erwähnt, lukt der direkten Hydrierung der Isophtalsäure und wird von deter cis-Δ^4-Säure vermittelst ihres schwerlöslichen Calcium- $C_8H_8O_4Ca + 2^1/_2H_2O$, getrennt. Sie bildet ein in Wasser liches kristallinisches Pulver vom Schmelzp. 168°. Acetylführt sie in das bei 78° schmelzende Anhydrid, $C_6H_8(CO)_2O$, elches unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar ist. successiven Oxydation mit Kaliumpermanganat und Chromsäure Bernsteinsäure. Bromwasserstoff wird addiert, unter Bildung om-2-hexahydroisophtalsäure (Schmelzp. 187 bis 189°), mit ntsteht die Dibrom-2,3-hexahydroisophtalsäure (Schmelz- 02°).

-Tetrahydroisophtalsäure, deren Bildung oben erwähnt tritt aus Wasser in Mikrokristallen vom Schmelzp. 244° auf, Wasser wenig löslich sind. Beim Erwärmen mit Acetanhydrid chfolgender Destillation entsteht das Anhydrid der Δ^2-Säure. petersäure oder Kaliumpermanganat wird sie zu Isophtalsäure alsäure oxydiert. Das 3,4-Dibromid, $C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$, bei etwa 230°.

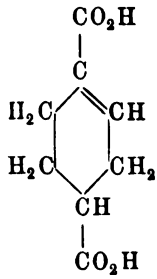
-Δ^4-Tetrahydroisophtalsäure (über die Bildung und Trenn der Δ^2-Säure vgl. oben) ist in Wasser sehr leicht löslich, bei etwa 165° und verhält sich beim Anhydrisieren wie die e. Das Dibromid bildet aus Ameisensäure Kristalle vom p. etwa 220°.

ns-Δ^4-Tetrahydroisophtalsäure entsteht, wie erwähnt, hitzen der cis-Säure mit Salzsäure unter Druck. Sie ist in

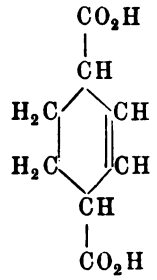
Wasser nur wenig löslich und kristallisiert daraus in runden gaten. die bei 225 bis 227° schmelzen. Ihr Dibromid zerset bei 230 bis 235°.

Von der Terephtalsäure ausgehend sind zwei struktur Tetrahydroterephtalsäuren zu erwarten:

Δ^1-Säure



Δ^2-Säure



von der Δ^2-Säure ist außerdem eine cis- und eine trans-Form zusehen. Diese Säuren sind sämtlich dargestellt worden.

Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure entsteht direkt a phtalsäure, beim Kochen ihrer alkalischen Lösung mit Natrium aus $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure vermittelst Natriumamalgar durch Umlagerung der Δ^2-Tetrahydrosäure beim Kochen mit lauge (v. Baeyer[1]). Sie wird über den bei 39° schmelzer methylester, $C_6H_8(CO_2CH_3)_2$, gereinigt und kristalli Wasser in kurzen, dicken Prismen, welche bei über 300° s und sublimieren.

Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure entsteht in ihre geometrisch isomeren Formen, wenn man $\Delta^{1,3}$- und $\Delta^{1,5}$-Dih phtalsäure mit Natriumamalgam in der Kälte, oder die $\Delta^{1,3}$ säure und Dibrom-1,3-hexahydroterephtalsäure mit Zinkstaub essig hydriert bzw. reduziert (v. Baeyer[2]). Am besten geht $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure aus. Beim Ansäuren der alkalischen Lö Schwefelsäure fällt zuerst die trans-Säure aus.

Die cis-Säure kristallisiert aus heißem Wasser in b Kristallen, welche bei 150 bis 155° schmelzen. Sie löst sich i kalten Wassers, heißes nimmt sie in jedem Verhältnis auf.

Die trans-Säure bildet aus heißem Wasser, worin löslich ist, rhomboëderähnliche Kristalle, die gegen 220° s In kaltem Wasser beträgt die Löslichkeit 1 : 588.

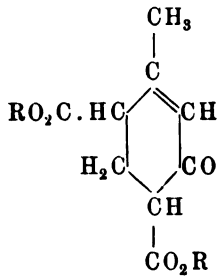
Durch Hydrierung von Methyl-1-terephtalsäure-2,5 mittels amalgam und Kohlendioxyd erhielten Bentley und Perki eine amorphe, wahrscheinlich nicht einheitliche Methyltetr

[1]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 160 (1888); **251**, 281 (1889). — [2]) 306 (1889). — [3]) Journ. chem. Soc. **71**, 178 (1897).

Terephtalsäure, $CH_3.C_6H_7(CO_2H)_2$, welche bei 240 bis 245° schmilzt.

Mit dieser Säure isomer sind vier, zum Teil gut charakterisierte **Tetrahydrouvitinsäuren** oder Methyl-1-cyklohexendicarbonsäuren-3,5, welche von Wolff[1]) durch Schmelzen der Methyldihydrotrimesinsäure (S. 829) erhalten wurden.

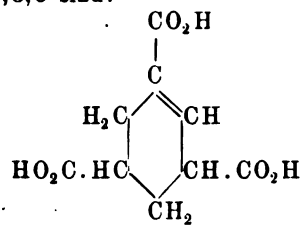
Die Methyl-1-cyklohexen-1-on-3-dicarbonsäure-4,6, deren Diäthylester:



durch Einwirkung von Formaldehyd auf Natriumacetessigester entsteht, sowie ihre in Stellung 5 alkylierten Derivate, die unter Anwendung von anderen Aldehyden erhältlich sind (vgl. S. 414), sind Ketoderivate der β-methylierten Tetrahydroisophtalsäureester und dienen zur Darstellung von alkylierten Cyklohexenonen (S. 413) (Knövenagel[2]).

Unter den Tricarbonsäuren sind folgende zu erwähnen:

Bei der Hydrierung der Trimesinsäure mit Natriumamalgam entsteht ein Gemenge von Säuren, welche anscheinend stereomere Modifikationen der Tetrahydrotrimesinsäure oder Cyklohexen-1-tricarbonsäure-1,3,5 sind:



Eine von diesen konnte in reinem Zustande (Schmelzp. etwa 210°) isoliert werden. Ihr Übergang in Tetrahydroisophtalsäure wurde schon S. 772 erwähnt (Lawrence und Perkin jun.[3]).

Methyl-1-cyklohexen-4-tricarbonsäure-1,3,5, $CH_3.C_6H_6(CO_2H)_3$, oder Methyltetrahydrotrimesinsäure entsteht durch Hydrierung der Methyldihydrotrimesinsäure (S. 829) mit Natriumamalgam (Wolff[1]):

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **305**, 125 (1899). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1085 (1893); Ann. Chem. Pharm. **288**, 321 (1895); Knövenagel und Klages, ibid **281**, 96 (1894). — [3]) Chem. Centralbl. **1901**, I, 822.

erhitzt, unter Kohlendioxydabgabe eine Tetrahydrou

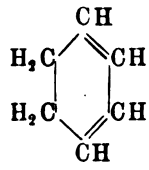
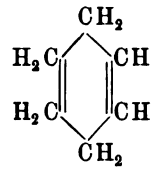
Bei der Behandlung der drei Benzoltetracarbonsäu der Pyromellitsäure, Prehnitsäure und Mello Natriumamalgam erhielt v. Baeyer[1]) schon vor gera sprechenden Tetrahydrosäuren, $C_6H_6(CO_2H)_4$, welche gut charakterisiert sind, da sie wohl Gemenge mehre stellen. Näher untersucht und kristallisiert ist nur d

Isohydropyromellitsäure oder Cyklohex säure-1,2,4,5, welche neben der isomeren Hydropy aus Pyromellitsäure entsteht. Letztere ist amorph. Is säure kristallisiert mit 2 Mol. Wasser in Nadeln, welc unter Bildung von Δ^1-Tetrahydrophtalsäure (S. 771) konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, geht sie in Pyr mellitsäure und Isophtalsäure über.

C. Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-4}, der Cykloh deren Derivate.

1. Kohlenwasserstoffe.

Da die monocyklischen Terpene zu dieser Reihe eine der wichtigsten der alicyklischen Klasse. Die R niederen Homologen verdanken wir hauptsächlich der von Harries, unter Anwendung seiner Methode gesättigter Kohlenwasserstoffe durch trockene Destillat der Aminbasen (S. 397); in diesem Falle wurden d Diamine der Cyklohexanreihe, ev. unter Durchleitung beim Erhitzen zerlegt.

I.  und II. 

Kohlenwasserstoff dieser Zusammensetzung, welcher wahrscheinlich Gemenge dieser beiden Formen darstellt, wurde von v. Baeyer[1]) h Erhitzen der beiden stereomeren Dibrom-1,4-cyklohexane mit olin erhalten. Das Produkt war eine benzolähnliche Flüssigkeit eigentümlichem, lauchartigem Geruch und dem Siedep. 84 bis 86° r.). Es löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe r Verharzung. Alkoholische Schwefelsäure färbte sich damit unter ung eines öligen Kondensationsproduktes blau bis violettstichig Auch im Steinkohlenteer dürften Dihydrobenzole vorhanden sein emer und Spilker[2]).

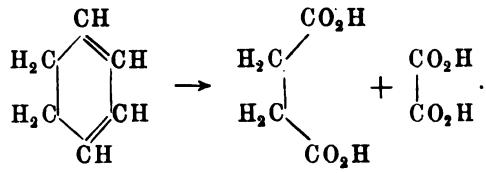
Später stellte Fortey[3]) aus einem Dichlorcyklohexan, welches aus Cyklohexan des galizischen Petroleums dargestellt worden war, Chinolin ein Cyklohexadiën vom Siedep. 81 bis 82° und spez. . $D_{15}^{15} = 0{,}8499$ dar. Gleichzeitig erhielt Markownikow[4]) aus beiden, bei 190 bis 192° bzw. 196 bis 198° siedenden Dichlorhexanfraktionen von russischem Petroleumcyklohexan zwei verdene Kohlenwasserstoffe, C_6H_8, welche den Siedep. 82 bis 85° 85 bis 86° und das spez. Gew. $D_0^{20} = 0{,}853$ bzw. 0,8463 zeigten. erer sollte Cyklohexadiën-1,3 (Formel I.), letzterer Cyklohexa-1,4 (II.) sein, doch sind auch diese Kohlenwasserstoffe Gemenge beiden Isomeren.

Aus diesem Grunde gebührt einer Untersuchung von Harries und toni[5]) viel Interesse, durch welche die beiden Cyklohexadiëne annt geworden sind. Bei der trockenen Destillation von Diamino-1,3- Diamino-1,4-cyklohexan wurden zwei Kohlenwasserstoffe, welche reinen Cyklohexadiëne darstellen dürften, von folgenden Eigenften erhalten:

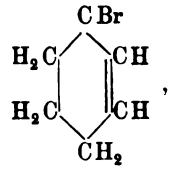
Cyklohexadiën-1,3, aus Diamino-1,3-cyklohexan, ist eine farb- Flüssigkeit, welche allmählich dicklich wird und lauchartig riecht. Siedepunkt liegt bei 81,5° und das spez. Gew. beträgt $D_4^{19} = 0{,}8490$. Spur des Kohlenwasserstoffes färbt ein abgekühltes Gemisch gleicher Alkohol und Schwefelsäure himbeerrot. Das Tetrabromid 587) schmilzt bei 184°. Da dieses Cyklohexadiën von Kaliumanganat zu Oxalsäure und Bernsteinsäure oxydiert wird, so kommt die folgende Konstitution zu:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1840 (1892); Ann. Chem. Pharm. **278**, 894). — [2]) Muspratts Chemie, IV. Aufl., Bd. 8, S. 75 (1900). — rn. Chem. Soc. **73**, 932 (1899). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **302**, 1). — [5]) Ibid. **328**, 88 (1903).

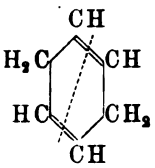


Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht nach Croßley[1]) durc wirkung von Chinolin auf Dibrom-1,2-cyklohexan. Bromwass wird von demselben additionell aufgenommen, unter Bildun Brom-1-cyklohexen-2, einer bei 74° (Druck 28 mm) siedende Flüss



welche zu Bernsteinsäure und Oxalsäure oxydiert wird.

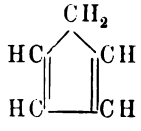
Cyklohexadiën-1,4, welches durch trockene Destillati Diamino-1,4-cyklohexanphosphats entsteht, gibt dagegen bei der tion Malonsäure und wenig Bernsteinsäure und dürfte daher wes zum größten Teil aus einem Kohlenwasserstoff der Formel



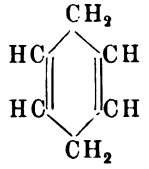
bestehen. Es siedet bei 81,5° und besitzt das spez. Gew. D_4^{25} = Die Färbung mit alkoholischer Schwefelsäure ist blaurot, mit säureanhydrid und Schwefelsäure fuchsinrot.

Dieses Cyklohexadiën stellt den Stammkohlenwasserst Chinons dar und beansprucht daher ein besonderes Interesse. der nahen Beziehungen zum Cyklopentadiën:

Cyklopentadiën



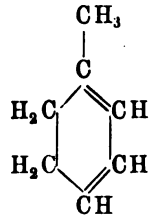
Cyklohexadiën-1,4



ist die Entstehung gefärbter Kohlenwasserstoffe von einem den F (S. 576) ähnlichen Typus, und zwar bei der Kondensation mit Alc und Ketonen, zu erwarten. Derartige Versuche stehen no Durch die Fulvenreaktion ließen sich vielleicht auch andere Cyk diënkohlenwasserstoffe der beiden Typen unterscheiden.

[1]) Journ. Chem. Soc. 85, 1403 (1904).

Von den sieben strukturisomeren Kohlenwasserstoffen, C_7H_{10}, nur das Methyl-1-cyklohexadiën-1,3 oder $\Delta^{1,3}$-Dihydrotoluol:

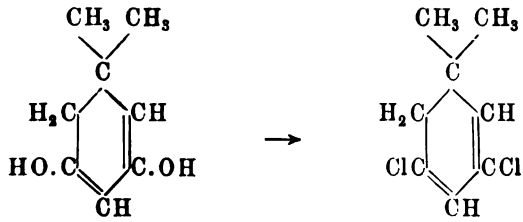


kannt. Es entsteht nach der Methode von Harries[1]) (S. 397) aus thyl-1-diamino-1,3-cyklohexan und gibt bei vorsichtiger Oxydation thyl-1-cyklohexanon-3-diol-1,2, bei stärkerer Bernsteinsäure und alsäure, woraus seine Konstitution hervorgeht. Der Kohlenwasserff siedet bei 111 bis 111,5°, riecht scharf Allen-artig und besitzt das ez. Gew. 0,8478 bei 18°. Mit Brom bildet er ein öliges Tetrabromid d wird von konzentrierter Schwefelsäure unter Verharzung tief himerrot gefärbt.

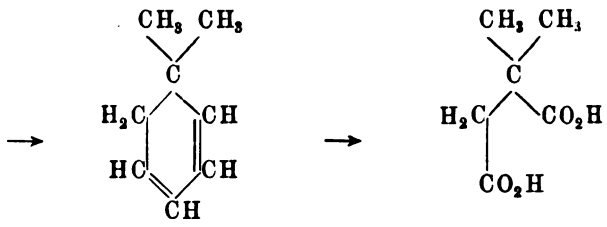
Ein Kohlenwasserstoff von der empirischen Zusammensetzung des hydrotoluols, welchen v. Baeyer[2]) durch Erhitzen von Toluol mit dphosphonium auf 350° erhielt, dürfte kaum den Sechsring enthalten gl. S. 236 ff.).

Dimethyl-1,1-cyklohexadiën-2,5, $(CH_3)_2C_6H_6$, entsteht aus imethyl-1,1-diamino-3,5-cyklohexan (Harries und Antoni[3]) als ein i 135 bis 137° siedendes Öl vom spez. Gew. $D_4^{18} = 0{,}8421$. Es wird n konzentrierter Schwefelsäure tief himbeerrot, von Alkohol und chwefelsäure orange gefärbt.

Ein Isomeres, Dimethyl-1,1-cyklohexadiën-2,4, erhielten roßley und Le Sueur[4]) durch Behandlung von Dimethyldihydroresorcin mit Phosphorpentachlorid und Reduktion des dabei gebildeten imethyl-1,1-dichlor-3,5-cyklohexadiëns, als eine an Terpentin innernd riechende, bei 92° unter 23 mm Druck siedende Flüssigkeit. eine Konstitution ist durch den oxydativen Abbau zu $\alpha\alpha$-Dimethylernsteinsäure, welche dabei als einziges Produkt entsteht, gesichert:



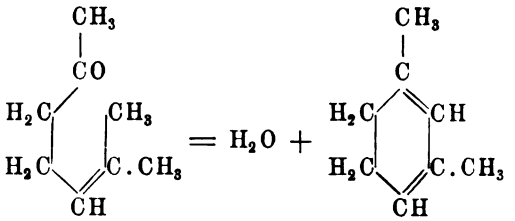
[1]) Harries und Atkinson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 300 01); Harries, ibid. **35**, 1172 (1902). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **155**, 271 70). — [3]) Ibid. **328**, 88 (1903). — [4]) Journ. Chem. Soc. **81**, 821 (1902); . d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2692 (1903); vgl. Harries u. Antoni, loc. cit.



Dieses Dimethyl-1,1-cyklohexadiën siedet eigentümlicherwe niedriger (bei 111°) als das isomere. Es wird von konzer Schwefelsäure blutrot, später violett gefärbt. Das spez. Gew. $D_{18}^{18} = 0{,}814$.

Als ein Dihydro-o-xylol, $C_6H_6(CH_3)_2$, wurde von seine decker[1]) das Cantharen, C_7H_{10}, bezeichnet, welches durch t Destillation des aus Cantharidin erhaltenen cantharsauren C entsteht. Es siedet bei 134 bis 135° und geht bei der Oxyd o-Toluylsäure und o-Phtalsäure über. Nach Harries und A enthält die aus Cantharsäure in dieser Weise erhaltene Frakt bis 140° außer einem o-Dihydroxylol auch o-Xylol. Cantharen w konzentrierter Schwefelsäure orange, von Schwefelsäure un anhydrid rotbraun gefärbt.

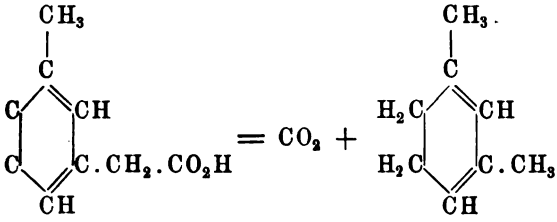
Ein Dihydro-m-xylol, $C_6H_6(CH_3)_2$, entsteht durch Kond des aliphatischen Methylheptenons beim Erhitzen mit Chlorzi Schütteln mit Schwefelsäure (75 Proz.[3]):



und wäre demnach Dimethyl-1,3-cyklohexadiën-1,3. E bei 131° und besitzt das spez. Gew. 0,838 bei 10°. Mit de identisch ist wohl das Dimethyldihydro-m-xylol, welches Walla Böttcher[4]) durch Kohlendioxydabspaltung (Erhitzen im R 160°) aus Dihydro-m-tolylessigsäure erhielt:

---

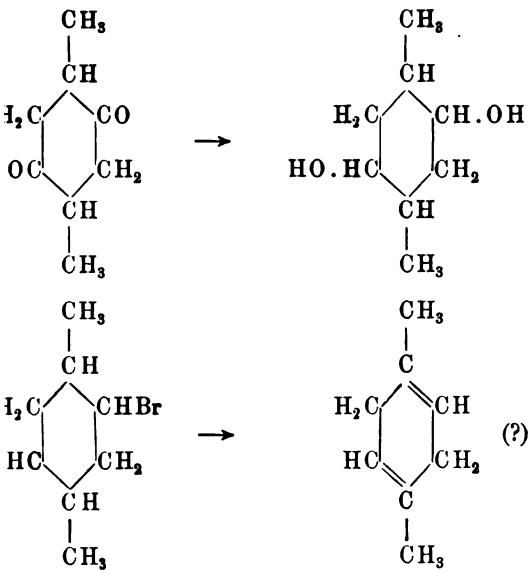
[1]) Piccard, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1504 (1877); 1 (1878); **12**, 577 (1879); **19**, 1406 (1886); **25**, 2453 (1892); Meyer, J f. Chem. **18**, 393 (1897). — [2]) Loc. cit. — [3]) Wallach, Ann. Chem. **258**, 319 (1890); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1571 (1891); Tiema Semmler, ibid. **28**, 2136 (1895); Verley, Bull. soc. chim. [3] (1897). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **323**, 135 (1902).



i 133 bis 134°.

›meres, wahrscheinlich Dimethyl-1,5-cyklohexa- ›us dem Dimethyl-1,5-diamino-1,3-cyklohexan, siedet bei ° und hat das spez. Gew. $D_{18}^{18} = 0{,}8203$. Es färbt sich rierter Schwefelsäure orange, mit Alkohol-Schwefelsäure Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure rot (Harries und

ro-p-xylol, $C_6H_6(CH_3)_2$, über dessen Einheitlichkeit bzw. ıg der Doppelbindungen sichere Kenntnis noch aussteht, ›ei der Bromwasserstoffabspaltung aus dem von Succinyl- reester erhältlichen Dimethyl-1,4-dibrom-2,5-cyklohexan):

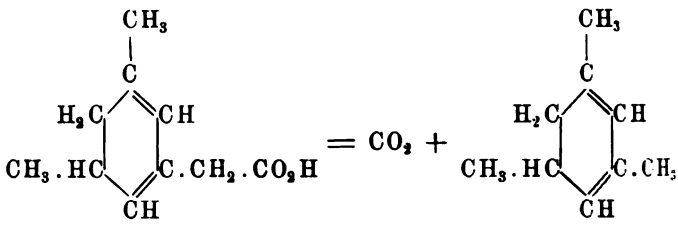


et bei etwa 133 bis 134° (Druck 720 mm), riecht terpentin- ıt sehr veränderlich. Mit Alkohol-Schwefelsäure färbt es

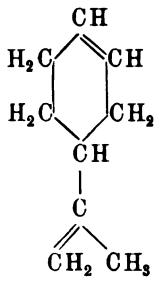
---

Harries, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1175 (1902). — 122 (1892).

Ähnlich wie Dihydro-m-xylol erhielten Wallach und Böttich durch Kohlendioxydabspaltung aus Dihydro-m-xylylessigsäure d Erhitzen auf 200° das Dihydromesitylen oder Trimetyl-1, cyklohexadiën-1,3 vom Siedep. 147° und spez. Gew. 0,826 bei



Als Isopropenyl-1-cyklohexen-3, $C_3H_5.C_6H_9$, wurde Semmler[2]) ein Kohlenwasserstoff aufgefaßt, welcher als Nebenpro bei der trockenen Destillation des Kalksalzes der Pinonsäure (S. entsteht, bei 140° siedet, bei 20° das spez. Gew. 0,8142 besitzt vier Atome Brom aufnimmt. Seiner Konstitution nach



würde der Körper ein niedrigeres Homologe des Dipentens darste

Monocyklische Terpene (Menthadiëne).

Den natürlich vorkommenden und synthetisch dargestellten penen wurde im theoretischen Teil ein ausführliches Kapitel gewidi welches die Geschichte ihrer Konstitutionsbestimmung enthält. einige hat die Forschung ihr letztes Wort hierüber gesagt, für and konnte der innere Bau bisher nur mit einiger Wahrscheinlichkeit pri siert werden.

Die monocyklischen Terpene leiten sich entweder von Dihydro xylol oder Dihydro-m-xylol ab und sind daher entweder p-Menthadi oder m-Menthadiëne. Wir teilen hier nur die Daten über ihr V kommen in der Natur, sowie solche von mehr deskriptiver Art u und weisen bezüglich der Konstitutionsbestimmung auf den theo

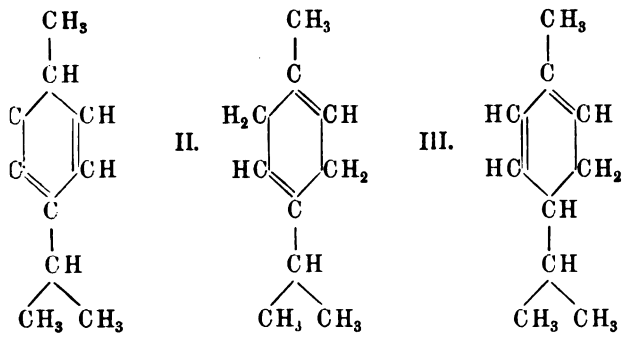
[1]) Ann. Chem. Pharm. 323, 135 (1902). — [2]) Ber. d. deutsch. che Ges. 37, 240 (1904).

'eil hin. Zunächst werden die wichtigeren p-Menthadiëne

p-Menthadiëne.

den 14 möglichen Strukturisomeren dieser Reihe sind nur 7 nämlich das synthetische Menthadiën von v. Baeyer (S. 146), n optisch isomeren Limonene (einschließlich des Dipentens), nthadiën-1,3 von Harries, Terpinolen, Terpinen, und ferner h isomeren Phellandrene, sowie das p-Menthadiën-3,8(9) bzw. on Mahla.

synthetische Menthadiën, $C_{10}H_{16}$, wurde von Baeyer[1]) nylbernsteinsäureester erhalten. In denselben wurde zunächst nd Isopropyl in Stellung 1 und 4 eingeführt, und der alkylierte r durch Verseifung und Kohlendioxydabspaltung in Methyl-1- -4-cyklohexandion-2,5 verwandelt. Dieses wurde zu dem entlen Chinit reduziert, die 2- und 4-ständigen Hydroxyle gegen ubstituiert, und dem gebildeten Dihalogen-p-menthan Halogenff durch Erhitzen mit Chinolin entzogen (S. 396). Das erodukt wurde als p-Menthadiën-2,5 (Formel I.) angesprochen, aber außerdem $\Delta^{1,4}$- und $\Delta^{1,6}$-Menthan (Formel II. und III.) [2]) (vgl. auch unter Phellandren):



synthetische p-Menthadiën siedet in feuchtem Zustande bei cht terpentinartig und verharzt schnell an der Luft. Sein l ist flüssig und liefert kein Nitrosit.

rpinen, $C_{10}H_{16}$, ist mit dem obigen Menthadiën nahe verwandt leicht in diesem enthalten. Seine zurzeit wahrscheinlichste (Formel II. oben) wurde von Harries aufgestellt und S. 134 ich begründet. Nach derselben wäre Terpinen p-Mentha- ,4.

rpinen ist ein Bestandteil des „Terpilens", welches Armstrong

---

Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 232 (1893); **27**, 453 (1894). — er-Jacobson, Lehrb. der organ. Chemie, Bd. II [1], S. 947 (1902).

und Tilden[1]) durch Schütteln von Terpentinöl mit k Schwefelsäure unter Vermeidung zu starker Erwärmung e wurde zuerst von Wallach[2]) als selbständiges Individu und gleichzeitig von Weber[3]) sowie Wallach[4]) durch s stallisiertes Nitrosit charakterisiert. In dieser Weise wi genannte sein Vorkommnis in dem Cardamomenöle nac ist es nur noch in dem Majoranöl aufgefunden (Biltz[5]), es zweifelhaft, ob Terpinen wirklich ein Naturprodukt ist Bearbeitung dieser Öle durch die Wärme aus anderen E derselben entsteht[6]).

Terpinen ist das gegen verdünnte Mineralsäuren bestän unter den p-Menthadiënen und tritt daher häufig als U produkt anderer Terpene, wie Pinen, Dipenten (der Limonene) und Phellandren auf. Ferner wird es von Terpinhydrat, Ci neol und Dihydrocarveol mit verdünnter wässeriger oder a Schwefelsäure erhalten (Wallach[7]). Auch bei der trocken tion von Bihydrocarvylaminhydrochlorid[8]) oder beim Erhitze Base mit Kaliumbisulfat tritt Terpinen auf. Synthetisch neben Dipenten, bei der Einwirkung von Ameisensäure auf doch nicht als direktes, sondern als Umwandlungsprodukt gebildeten Terpinhydrates, Terpineols bzw. Dipentens[10]).

Um Terpinen darzustellen, geht man vorteilhaft vom aus und verfährt nach Wallach[11]) in folgender Weise:

2 Liter Terpentinöl werden in einem starkwandigen Gefäß konzentrierter Schwefelsäure behandelt, welche allmählich i von etwa 5 ccm unter kräftigem Schütteln in dem Tempo wird, daß die Temperatur nicht höher steigt, als daß man noch bequem anfassen kann. Nach Zugabe der Schwefelsäu Laufe eines Tages noch öfters durchgeschüttelt, nach ein tägigem Stehen das Gemisch mit Soda oder Natronlauge n und mit Wasserdampf destilliert. Das übergegangene Öl vollständig bei 170 bis 190°.

Das durch Fraktionieren gereinigte Terpinen siedet b 180° und hat das spez. Gew. 0,847 bei 20°. Es ist nicht re solches ist überhaupt nicht erhalten worden, da es nicht g dem kristallisierten Nitrosit bzw. den Nitrolaminen zu den

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1752 (1879). — [2]) Ann. Ch **230**, 254, 260 (1885). — [3]) Ibid. **238**, 107 (1887). — [4]) Ibid. **239**, 3 [5]) Inaug.-Diss., Greifswald 1898. — [6]) Gildemeister und Hoff ätherischen Öle, S. 178 (Berlin 1899). — [7]) Ann. Chem. Pharm 260 (1885); **239**, 15, 22, 53 (1887); Wallach und Kerkhoff, 106, 113 (1893). — [8]) Dieselben, ibid. **275**, 125 (1893). — [9]) Be Wahlbaum, Journ. prakt. Chem. [2] **45**, 601 (1892). — [10]) Tie Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2137 (1895). — [11]) Pharm. **239**, 35 (1897).

...ck zu gelangen. Als Verunreinigung ist fast stets Cymol vor-...en, welches bei vielen Bildungsreaktionen des Terpinens entsteht. ...inen ist optisch inaktiv und sehr resistent, selbst gegen konzentrierte ...efelsäure, welche es nur zum Teil verharzt.

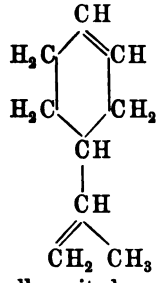
Von der Beckmannschen Chromsäuremischung wird Terpinen ...t angegriffen und unter Bildung von schmierigen Flocken leicht glatt zerstört (v. Baeyer[1]). Dadurch lassen sich andere Terpene, ...Pinen, Limonen (Dipenten), Camphen, Terpinolen usw. von Terpinen ...ien.

Terpinennitrosit, $C_{10}H_{15}\leqslant^{NOH}_{O.NO}$, wird durch Einwirkung von ...mmnitrit und Säuren auf den Kohlenwasserstoff erhalten[2]). Dieses ...t darstellbare Derivat des Terpinens, welches zum Nachweis des-...n dient, kristallisiert aus warmem Alkohol, Äther und Essigester ...eißen monoklinen Nadeln, welche bei 155° schmelzen und in Petrol-...r sehr schwer löslich sind. Mit Ammoniak und Basen, am leichtesten ...aliphatischen Aminen, setzt sich das Nitrosit zu Nitrolaminen (Wallach[3]):

$$C_{10}H_{15}\leqslant^{N.OH}_{O.NO} + R.NH_2 = C_{10}H_{15}\leqslant^{N.OH}_{NHR} + HO.NO,$$

...he gut kristallisieren. Terpinennitrolamin, $C_{10}H_{15}\leqslant^{N.OH}_{NH_2}$, ...lzt bei 118°, Terpineolnitrolmethylamin, $C_{10}H_{15}\leqslant^{N.OH}_{NH.CH_3}$, ...141°, Terpinennitrolpiperidin, $C_{10}H_{15}\leqslant^{N.OH}_{NC_5H_{10}}$, bei 153 bis ...usw. Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Terpinennitrosit ...bei Amenomija[4]).

Terpinennitrosit gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol, ...Cymol, einen bei 160 bis 164° siedenden Kohlenwasserstoff, C_9H_{14}, ...dem Semmler[5]) die Konstitution eines Nor-Dipentens:



...te. Danach würde derselbe mit dem S. 782 angeführten isomeren ...nwasserstoff identisch, was nicht möglich ist. Ferner entsteht bei ...Reaktion eine Base, $C_{10}H_{17}.NH_2$, und ein ungesättigtes Keton,

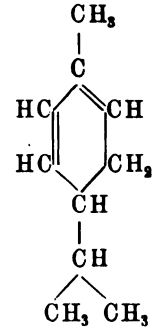
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 815 (1894). — [2]) Wallach, Ann. ...Pharm. **239**, 35 (1887). — [3]) Ibid. **241**, 316, 320 (1887); **252**, 134 ...). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2020 (1905). — [5]) Ibid. **34**, 716 (1901)

$C_{10}H_{16}O$ (Wallach[1]), welches entweder Menthen-1-on-5 oder Men 4-on-2 ist (Harries[2]). Von alkoholischem Kali wird das Nitrosit Abspaltung von N_2O und $HO.NO_2$ in ein Produkt $C_{10}H_{15}NO_2$ wandelt, welches nach Semmler[3]) ein Oxydaldoxim ist.

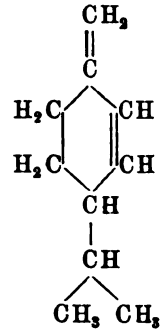
Mit Brom und Halogenwasserstoffsäuren entstehen aus Te Additionsprodukte, welche bei gewöhnlicher Temperatur ölig sin wohl Gemische von Struktur- bzw. Stereoisomeren darstellen.

Das natürlich vorkommende **Phellandren**, $C_{10}H_{16}$, is den neuesten Untersuchungen Semmlers[4]) ein Gemisch zweier M diëne, nämlich des p-Menthadiëns-1,5 (I.) und des Pseudophell oder Menthadiëns-1(7),2 (II.):

I.



II.



Diese Bestandteile sind aber nicht aus dem rohen Kol gemisch isoliert worden. Auch nach Wallach und Besch S. 139, sowie unten) kommen mehrere Modifikationen des Phel in der Natur vor[5]).

Das Phellandren, welches in zwei optisch aktiven Formen breitet in der Natur vorkommt, wurde schon im Jahre 1842 von Ca aus dem Bitterfenchelöl vermittelst seines Nitrits abgeschieden. isolierte den Kohlenwasserstoff aus dem ätherischen Öl des Wasser und Wallach[6]), welcher die Beobachtungen der genannten bestätigte, fand es außerdem in Elemiöl und zeigte, daß der Kohle stoff in diesen Ölen rechtsdrehend ist. Außerdem kommt d-Phe im Schinusöle, in dem Destillate des Holzes der *Caesalpinia* und in den Destillationsprodukten des weichen und harten Elemi vor. Das l-Phellandren wurde von Wallach und Gildemeist dem australischen Eucalyptusöl (von *Eucalyptus amygdalina*) und kommt außerdem in Latschenkiefernöl und Fichtennad

[1]) Ann. Chem. Pharm. **313**, 361 (1900). — [2]) Ber. d. deutsc Ges. **35**, 1169 (1902). — [3]) Semmler, ibid. **34**, 715 (1901). — [4]) 1749 (1903). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **336**, 9 (1904). — [6]) Ibi (1842). — [7]) Gazz. chim. Ital. **16**, 225 (1886). — [8]) Ann. Chem. Ph 40 (1887); **246**, 233 (1888). — [9]) Wallach und Rheindorff, 310 (1892) — [10]) Ibid. **246**, 233, 282 (1888). — [11]) Bertram u. Wa Arch. Pharm. **231**, 290 (1893).

in Bayöl[1]) vor. Außerdem ist Phellandren in einer großen
l ätherischer Öle[2]) aufgefunden worden.
Da das Phellandren sehr unbeständig ist — es polymerisiert sich
beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck —, muß es im
am fraktioniert werden. Es ist nicht gelungen, reine Phellandrene
dieren, da das dafür geeignete Material, das kristallisierte Nitrit,
in Phellandren zurückverwandelt werden kann.
Die Unbeständigkeit der Phellandrene äußerst sich auch in der
verdünnten Säuren bewirkten Verwandlung in inaktive Isomere.
Einleiten von Halogenwasserstoffen gibt Phellandren unter heftiger
ion Dipenten. Alkoholische Schwefelsäure lagert es in Terpinen
Weder mit Brom noch mit Halogenwasserstoff entstehen kristalli-
Derivate. Das ölige Dibromid liefert mit alkoholischem Kali viel
l.
Aus den erwähnten Untersuchungen von Wallach und Beschke
eit.) geht hervor, daß nur das d-Phellandren des Elemiöles und das
llandren des Bitterfenchelöles identisch sind. Ihnen entspricht
l-Phellandren des australischen Eucalyptusöles, welches das optische
pode der genannten Modifikation darstellt. Diese beiden Kohlen-
erstoffe wurden als α-Phellandrene bezeichnet, und ihnen kommt
obige Formel I. zu. Sie sieden unter 61° bei 11 mm Druck und
en bei 19° das spez. Gew. 0,8440; die höchste beobachtete Drehung
gt $[\alpha]_D = 61°21'$. Doch sind, wie oben angegeben, die durch
ionierte Destillation gewonnenen Kohlenwasserstoffe niemals völlig
Über die Synthese des α-d-Phellandrens vgl. S. 813.
Dagegen ist der im Elemi- und Bitterfenchelöl vorkommende
nwasserstoff von den α-Phellandrenen verschieden. Der Siedepunkt
als β-Phellandren bezeichneten Körpers, welcher nach Wallachs
ht keinesfalls ein p-Dihydrocymol ist, liegt bei 57° (Druck 11 mm),
pez. Gew. beträgt bei 20° 0,8520, $[\alpha]_D = +18{,}54°$.
Die Nitrite, $C_{10}H_{16}N_2O_3$, welche die einzigen kristallisierten und
harakterisierten Verbindungen der Phellandrene sind, werden durch
irkung von Natriumnitrit und Säuren auf die Kohlenwasserstoffe
en[3]). Im Gegensatz zu dem Terpinennitrosit geben die Phellan-
itrite mit Aminen keine Nitrolamine. Bei der Reduktion derselben
von Nitrophellandren[4]), $C_{10}H_{15}NO_2$, einem im Vakuum bei
bis 138° siedenden Öle, mit Natrium und Alkohol entstehen optisch
s Tetrahydrocarveole, $C_{10}H_{19}.OH$, Tetrahydrocarvone, $C_{10}H_{18}O$,
Tetrahydrocarvylamine, $C_{10}H_{19}.NH_2$, woraus die Zusammen-

[1]) Power und Kleber, Pharm. Rundschau 1895, Nr. 13. — [2]) Gilde-
ter und Hoffmann, Die ätherischen Öle, S. 180 (1899). — [3]) Ann.
. Pharm. **246**, 282 (1888); **287**, 371 (1895); Arch. Pharm. **231**, 290
). — [4]) Wallach und Herbig, Ann. Chem. Pharm. **287**, 371 (1895);
esci, loc. cit., sowie Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1755
).

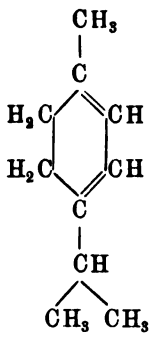
gehörigkeit mit den Menthadiënen hervorgeht. Durch Sal entsteht aus Phellandrennitrit Terephtalsäure und Isopropyl säure.

Diese älteren Versuche sind mit Nitritgemischen angestel Erst in der letzten Zeit gelang es Wallach und Beschke e Phellandrennitrite darzustellen. Die aus den α-Phelland haltenen Nitrite ließen sich durch Umkristallisieren in je zw mere Formen scheiden, von denen die α-Modifikationen b 114°, die β-Modifikationen bei 105° schmelzen. Die Umw derselben in Derivate hydrierter Cymole wurden früher (S. geführt.

Auch das Nitrit des β-Phellandrens (s. oben) lä zwei Stereomere teilen, welche bei 102° bzw. 97 bis 98° schn

Als ein p-Menthadiën-2,4 wurde von Barbier[1]) ei wasserstoff Likaren, $C_{10}H_{16}$, aufgefaßt, welcher beim K Dihydrochlorides des Likareols, $C_{10}H_{17}.OH$, eines zweifach ung aliphatischen Alkohols, mit Kaliumacetat und Eisessig ents siedet bei 176 bis 178°.

p-Menthadiën-1,3, $C_6H_6{<}^{CH_3}_{CH(CH_3)_2}$. Durch eine Be Wallachs[2]) weiß man, daß das salzsaure Salz des Dihydroca bei der trockenen Destillation Terpinen neben Cymol liefert. durch die Bildung des letzteren angezeigten Oxydation zu erhitzte Harries[3]) das Phosphat der Base im Vakuum b Druck und erhielt dabei neben Spuren von Cymol ein Gen etwa $^1/_4$ Terpinen und $^3/_4$ eines neuen Terpens, welches r fernung des ersteren nur noch wenig aktiv war und, wahr sogar inaktiv ist. Er erteilte demselben die Konstitution

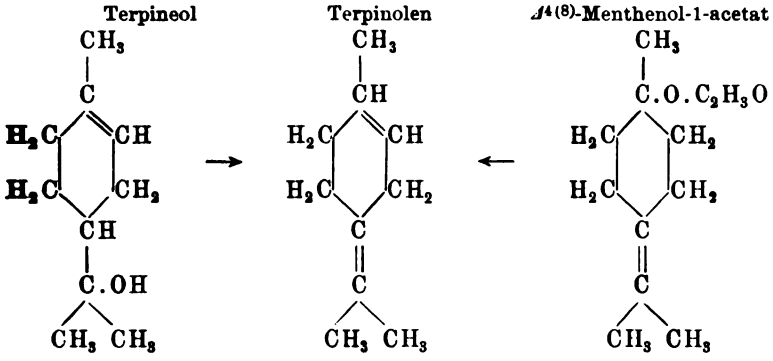


eines p-Menthadiëns-1,3. Das Terpen siedet bei 174 bis 1 besitzt das spez. Gew. $D_{27}^{27} = 0{,}8441$. Es färbt sich mit konz Schwefelsäure orangerot, mit Essigsäureanhydrid-Schwefels

[1]) Compt. rend. 114, 674 (1892); 116, 1062 (1893). — [2]) An Pharm. 275, 125 (1893). — [3]) Ibid. 328, 322 (1903).

Weder mit Bromwasserstoff noch mit Brom entstehen feste Additionsprodukte. Von der Beckmannschen Mischung wird es gleich zerstört, ist aber beim Erhitzen für sich auf 300° beständig. Kaliumpermanganat liefert neben anderen Produkten Bernsteinsäure, deren Bildung mit der obigen Formel im Einklang steht.

Terpinolen, $C_{10}H_{16}$, ist ein Umwandlungsprodukt des Pinens, Terpinhydrats, Cineols und Terpineols und entsteht, neben Terpinen, Dipenten und Cymol, durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf diese Körper. In der Natur kommt es nicht vor. Wallach[1]) entdeckte es 1885 in dem Kohlenwasserstoffgemisch, welches nach Flavitzky[2]) bei der Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf Terpentinöl entsteht. Ferner erhielt es v. Baeyer[3]) durch Kochen von $\Delta^{4(8)}$-Menthenol-1-acetat (S. 732) mit Chinolin. Daraus, sowie durch die Bildung des Terpinolens aus dem gewöhnlichen Terpineol ergibt sich die Konstitution des letzteren (vgl. S. 131):



Um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden, behandelt man Terpineol mit wässeriger Oxalsäurelösung[4]), und zwar nach v. Baeyers[5]) Angabe in folgender Weise:

In eine kochende Oxalsäurelösung (1 : 2) läßt man, um eine Umlagerung des Terpinolens zu vermeiden, unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf geschmolzenes Terpineol (Schmelzp. 35°) eintropfen. Reguliert man die Zufuhr des Terpineols so, daß pro Minute 1 g eintropft, so ist die Zersetzung des Terpineols fast vollständig, und das Terpinolen wird sogleich der Einwirkung der Säure entzogen. Da es bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck teilweise verändert (Verharzung bzw. Polymerisierung) wird, so destilliert man das übergegangene Öl im Vakuum. Noch reiner wird das Terpinolen durch

[1]) Ann. Chem. Pharm. **227**, 283 (1885); **230**, 262 (1885). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1022 (1879). — [3]) Ibid. **27**, 442 (1894). — [4]) Wallach und Kerkhoff, Ann. Chem. Pharm. **275**, 106 (1893). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 447 (1894).

halten, kristallisiert aus der Lösung in schönen Pri
punkt 69 bis 70°. Das Tetrabromid, $C_{10}H_{16}E$
Zugabe von Brom zu der Lösung des Kohlenwas
einer Mischung von Amylalkohol (1 Vol.) und
scheidet sich beim Verdunsten des Äthers in vol
aus, welche bei 116° schmelzen (v. Baeyer und Vil
haltbar und verwandelt sich beim Liegen in eine porz

Dipenten und die **Limonene**, $C_{10}H_{16}$, stehe
zueinander, daß die Limonene die optisch aktiven
Dipentens sind, welches also eine Mischung der
(Wallach).

Die Limonene kommen in der Natur in den ät
verbreitet vor und wurden, soweit bekannt, im l
gewonnen, wenn sie nicht schon früher von den
worden sind. In der älteren Literatur sind sie mit ve
wie Hesperiden, Citren, Carven, bezeichnet.

d-Limonen (Citren) kommt am reichlichsten i
öle, in dem ätherischen Öle der *Aurantieen*, im Citron
Mandarinenöl, im italienischen Limettöl, im Nero
Kümmelöl, Dillöl und mazedonischen Fenchelöl,
Erigeron- und Kuromojiöl vor. Es wird durch frakt
des Pomeranzschalen- oder Kümmelöles gewonnen.

l-Limonen kommt nicht so häufig in der Na
den Nadeln und Zapfen der Edeltanne, im russische
amerikanischen Pfefferminzöl gefunden worden. A
Reindarstellung des Kohlenwasserstoffs wendet man

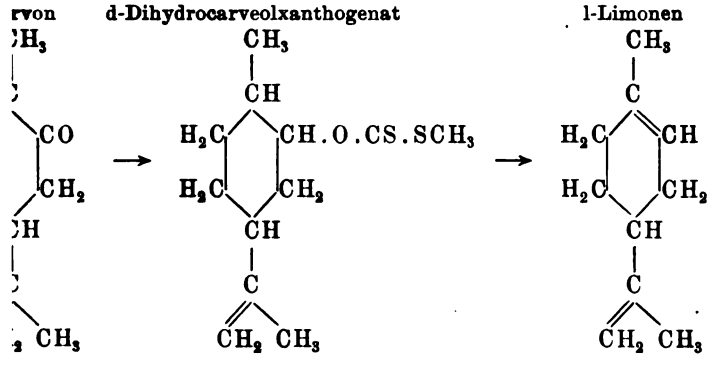
Die beiden Limonene besitzen oft einen fr
welcher aus kleinen Beimengungen des Rohmaterials

) Isomeren übereinstimmende physikalische Konstanten. Der liegt bei 175 bis 176°, in ganz reinem Zustande bei 177,5°, das he Gewicht beträgt für destilliertes Limonen 0,846 bei 20°, für biger Art gereinigtes: $D_4^{20} = 0{,}8425$. Die Drehung ist, wegen mlich leichten Überganges in Dipenten, je nach dem Ursprung · Darstellungsmethode verschieden gefunden worden und beträgt lich 105 bis 106°. Als höchsten Wert fanden Schimmel u. Co. im Vakuum destilliertes d-Limonen aus Kümmelöl $[\alpha]_D = +123°$ dlewsky und Roshanowitsch für ein über das Tetrabromid tes Präparat $[\alpha]_D = 125° 36'$.

ich das chemische Verhalten ist vollkommen gleichartig, nur) Derivate durch das Drehungsvermögen unterschieden.

e vor einigen Jahren durchgeführte Synthese des l-Limonens arvon seitens Tschugaeffs[1]) beansprucht erhebliches Interesse, bis dahin nur möglich war, die entgegengesetzte Umwandlung monen in Carvon auszuführen (vgl. unter Carvon S. 811). gaeff ging dabei von dem durch Reduktion des d-Carvons ent- en aktiven Dihydrocarveol aus, und verwandelte es vermittelst nthogenatmethode (S. 395) in einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, sich als l-Limonen erwies, da sein Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, den punkt und die Linksdrehung des l-Limonentetrabromids zeigte:

rvon d-Dihydrocarveolxanthogenat l-Limonen



im Zusammenmischen gleicher Teile der Limonene entsteht das ipenten, mit seinen charakteristischen Eigenschaften. Auch Kohlenwasserstoff ist, da er sowohl in vielen ätherischen Ölen mt wie auch als Umwandlungsprodukt anderer Terpene und pene bei höherer Temperatur entsteht, längere Zeit unter ver- nen Namen bekannt gewesen.

penten ist, häufig von anderen Terpenen begleitet, ein Bestand- m Fichtennadel-, Citronella- und Palmrosaöl, vom Cubebenöl, öl, Cardamomenöl, Campheröl, Muskatnußöl, Kuromojiöl, Massoy- öl, Bergamottöl, Limettblätteröl, von Fenchel-, Goldruten, Myrten-

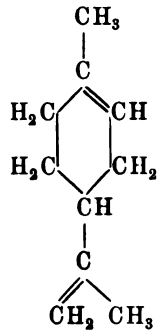
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 735 (1900).

sorten vorhanden ist, welche, wie das schwedische
russische, durch Erhitzen harzreicher Stämme und
arten erhalten wird. Dementsprechend entsteht Di
tionsprodukt vieler Pflanzenharze, wie Kolophoniu
weichem Elemiharz. Mit Dipenten ist ferner identis
welches neben Isopren, C_5H_8, bei der trockenen De
schuk und Guttapercha entsteht. Es tritt dabei
produkt des Isoprens auf, da dieses auch beim I
Dipenten (Diisopren oder Terpilen[3]) überge
Valerylen erhaltene Divalerylen[4]), sowie das aus
durch verschiedene Umwandlungen erhaltene Terp
oder weniger reines Dipenten dar. Auf Grund d
weise gab Wallach dem Kohlenwasserstoff den Na

Auch die Limonene liefern, wie reines Pinen,
hitzen auf 250 und 270° Dipenten, und Pinen isc
Kochen mit verdünnter oder alkoholischer Schwefe
Kohlenwasserstoff. Ferner gehen mehrere sauerstoffh
der Terpengruppe leicht in Dipenten über. Außer
erhält man es aus Terpinhydrat beim Erwärmen
sowie durch Kochen mit 20 proz. Phosphorsäure (W

Eine partielle Synthese des Dipentens, welches d
entsteht, gelang Bertram und Wahlbaum[7]) aus
gesättigten Alkohol der Fettreihe (vgl. S. 230); die
des Kohlenwasserstoffs stellt die Polymerisation d
Ipatjews[8]) und Eulers[9]) synthetisch dargest
Dipenten (vgl. oben) dar. Eine zweite totale Syn
welche ihres eindeutigen Inhaltes wegen sehr wert

halten (vgl. S. 119 ff.) ergibt sich für Dipenten, folglich auch für Limonene, die Konstitution



Um reines Dipenten darzustellen, geht man nach Wallach[1]) von den Dihalogenwasserstoffadditionsprodukten desselben bzw. den damit strukturidentischen der Limonene aus. Man erhitzt 1 Tl. Dipentendihydrochlorid mit 1 Tl. wasserfreiem Natriumacetat und 2 Tln. Eisessig eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler, das Produkt wird mit Wasserdampf destilliert, das übergegangene Öl abgehoben, einige Zeit mit Kalilauge gekocht, nochmals mit Wasserdampf destilliert, und nach dem Trocknen rektifiziert.

Reines Dipenten unterscheidet sich von seinen aktiven Komponenten, den Limonen, nur durch die Inaktivität. Der Siedepunkt eines im Laboratorium von Schimmel u. Co. aus Kautschuk dargestellten Dipentens wurde zu 175 bis 176° gefunden (häufig fällt indes diese Konstante bei anderen Präparaten durch Verunreinigungen höher aus), das spez. Gew. bei 20° zu 0,844.

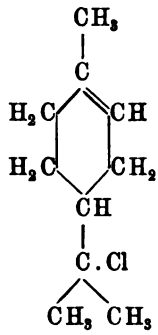
Die Beständigkeit des Körpers ist verhältnismäßig groß. Beim trockenen Erhitzen wird es nicht isomerisiert, sondern geht in Polymere über. Dagegen wird es beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure in Terpinen umgewandelt, und sein Dihydrochlorid liefert beim längeren Kochen mit Alkohol dasselbe Terpen. Daraus erklärt es sich, weshalb letzteres ein fast konstantes Umwandlungsprodukt des Pinens, Terpinhydrats bzw. Terpineols ist, wenn diese Körper mit Mineralsäuren gekocht werden, indem in diesen Fällen Dipenten das primäre Produkt darstellt. Beim Schütteln von Dipenten mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Phosphorpentoxyd entsteht Cymol.

Additionsprodukte der Limonene bzw. des Dipentens. Diese Kohlenwasserstoffe vermögen sowohl 1 wie 2 Mol. Halogenwasserstoff zu addieren.

Die Limonenmonohydrochloride und das Dipentenmonohydrochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, welche sich nur durch das optische Verhalten unterscheiden, entstehen durch Einleitung von völlig trockenem Chlor-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 239, 3 (1887).

wasserstoff unter starker Kühlung in die über Natrium de und mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnte wasserstoffe als ölige Substanzen, welche bei 97 bis 98° unt 12 mm Druck sieden und die Konstitution



besitzen [1]). Sie verhalten sich gegen trockenen Chlorwasser gesättigt und addieren nur in Gegenwart von Feuchtigkeit ei Molekül Halogenwasserstoff, nehmen aber Nitrosylchlorid, Hal leicht auf. Das Limonenmonohydrobromid geht, mit Silberoxyd behandelt, in gewöhnliches Terpineol (S. 730) über (Se

Die Hydrochlorlimonennitrosochloride, $C_{10}H_{17}Cl.$ -nitrosate, $C_{10}H_{17}Cl(NO).O.NO_2$, welche bei 109° bzw 109° schmelzen, liefern mit Basen in gewöhnlicher Weise gut c sierte Nitrolamine (Wallach [3]).

Die Additionsprodukte der Limonene und des Dipe 2 Molen Halogenwasserstoff und Brom wurden früher (S. 59 unter Menthan angeführt.

Nitrosochloride, $C_{10}H_{16}.Cl(N_2O_2)C_{10}H_{16}Cl$. Bei der Ei von Nitrosylchlorid entstehen aus den beiden Limonenen Nitrosochloride, welche stereomer und doppelmolekular si lach [4]). Sie wurden als α- und β-Verbindungen unterschie trennt sie durch kurzes Digerieren mit kaltem Chloroform, β-Verbindungen ungelöst bleiben.

Die α-Nitrosochloride der Limonene kristallisie Verdunsten ihrer ätherischen, mit etwas Methylalkohol Lösungen in großen, glasglänzenden Kristallen, welche bei 10 schmelzen und beim Aufbewahren schnell zerfallen.

Die β-Nitrosochloride wurden aus der Lösung in vi form mit Methylalkohol gefällt und durch Digerieren mit Äth

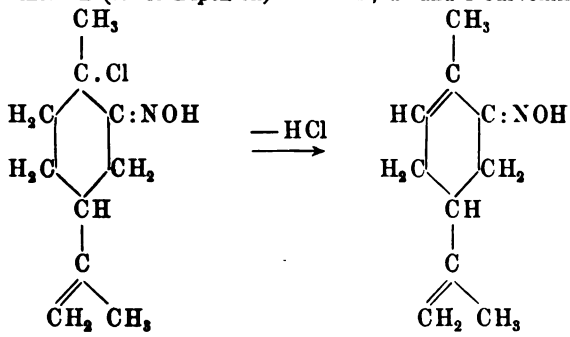
---

[1]) Wallach und Kremers, Ann. Chem. Pharm. **270**, 188
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2189 (1895). — [3]) Ann. Che **245**, 260 (1888); **270**, 191 (1892); Maißen, Gazz. chim. Ital. **13**, 99
[4]) Ann. Chem. Pharm. **252**, 106 (1889); **270**, 184 (1892); Ber. d chem. Ges. **28**, 1308, 1474 (1895); v. Baeyer, ibid. **28**, 648 (1885)

schwer löslich sind, gereinigt. Sie bilden zarte, wollige Nadeln, bei ungefähr 100° schmelzen und sich längere Zeit unzersetzt aufbewahren lassen.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali gehen sowohl die α- wie β-Nitrosochloride, welche in Lösung monomolekular reagieren, in zugehörigen Carvoxime über (H. Goldschmidt und Zürrer[1]), und zwar findet hierbei eine Umkehrung der Drehungsrichtung statt:

α- und β-Nitrosochlorid von d- und l-Limonen (sowie Dipenten) → l-, d- und r-Carvoxim



Die vier Nitrosochloride setzen sich mit Basen zu je vier Nitrolaminen um, welche sich paarweise zu den entsprechenden Nitrolaminen des Dipentens racemisieren[2]). Letztere sind auch direkt aus den unten erwähnten Nitrosochloriden des Dipentens darstellbar.

Durch Zusammenbringen gleicher Teile von α-d- und α-l-Limonennitrosochlorid bzw. β-d- und β-l-Limonennitrosochlorid entstehen α- bzw. β-Dipentennitrosochlorid, welche leichter löslich und weniger gut charakterisiert sind als die aktiven Komponenten. Dipentennitrosochlorid geht, mit alkoholischem Kali gekocht, in inaktives Carvoxim über.

Beim Erwärmen der Limonennitrosochloride mit alkoholischer Kaliumcyanidlösung wird das Halogen gegen die Cyangruppe ausgetauscht unter Bildung der entsprechenden Limonennitrosocyanide, $C_{10}H_{15}(NOH).CN$, welche Nitrile von Dihydrocarvoximcarbonsäuren sind, da sie bei der Hydrolyse durch Verlust von Kohlendioxyd in Oxime des Dihydrocarvons übergehen[3]).

Die α-Nitrosocyanide der Limonene schmelzen bei 90 bis 91°, die β-Nitrocyanide bei 140 bis 141°. Die racemischen Dipentennitrosocyanide schmelzen, die α-Verbindung bei 81°, die β-Verbindung bei 159 bis 160°.

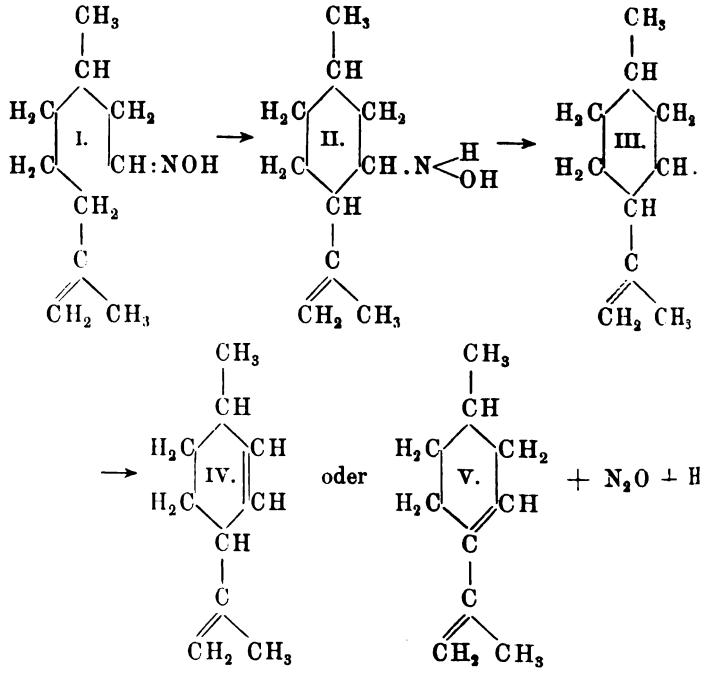
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2220 (1885); vgl. Tilden und Shenstone, Jahresber. **1877**, 428; Wallach, Ann. Chem. Pharm. **246**, 227 (1888). — [2]) Wallach, ibid. **252**, 113 (1889); **270**, 180 (1892); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1311 (1895). — [3]) Tilden und Leach, Journ. Chem. Soc. **85**, 931 (1904); Leach, Journ. Chem. Soc. **87**, 413 (1905).

Die Benzoylderivate der d- und l-α-Limonenni cyanide bilden aus Alkohol dünne Platten vom Schmelzp. 1(der d- und l-β-Limonennitrosocyanide treten in Nadeln a bei 121° schmelzen.

Durch Einwirkung von Amylnitrit und Salpetersäure auf Eisessig aufgelösten Limonene bzw. Dipenten entstehen Nitr $C_{10}H_{16}(NO)(O.NO_2)$, unter denen die aktiven aus den Lin flüssig sind und erst bei starker Abkühlung erstarren; das inak Dipenten ist fest und schmilzt bei 84° (Wallach[1]).

Als letzter Repräsentant der p-Menthadiëne sei das Terpen an welches Mahla[2]) durch Einwirkung von ganz verdünnten Säu das Nitroso-oxaminomenthen (III.) unter Abspaltung von Stic und Wasser erhielt und als p-Menthadiën-2,8(9) (IV.), od wahrscheinlicher als p-Menthadiën-3,8(9)(V.) auffaßte. D erwähnte Nitroso-oxaminomenthen entsteht seinerseits durch Ein von Natriumnitrit auf das Oxalat des Oxaminomenthens (cyklisches Kondensationsprodukt, welches aus Citronellaloxim (I Behandlung mit Schwefelsäure (von 49 Proz.) erhalten wird. dung des Terpens findet also durch folgende Zwischenstufen st



[1]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 258, 270 (1888). — [2]) Ber. d. chem. Ges. **36**, 489 (1903).

Der Kohlenwasserstoff (Formel IV. oder V.) destilliert bei 9 mm k zwischen 75 und 80° und besitzt das spez. Gew. 0,8491, sowie fraktion 38,1 eines Terpens. Er ist optisch aktiv und dreht im -Rohr um + 8,40 bei 20°. Der Geruch ist anisartig, mit Kaliumnganat und Brom reagiert der Körper momentan.

m-Menthadiëne.

Aus dem m-Menthan leitet sich nur ein in der Natur vorkommendes n, das Sylvestren, sowie dessen inaktive Modifikation, das synch dargestellte Carvestren ab. Außerdem ist ein ebenfalls auf Wege der Synthese erhaltener Kohlenwasserstoff, das m-Mentha-1,5 von Harries und Antoni, bekannt.

Sylvestren, $C_{10}H_{16}$, wurde 1877 von Atterberg[1]) in dem dischen Terpentinöl entdeckt. Wallach[2]) fand es außerdem im chen, und Aschan und Hjelt[3]) im finnländischen Terpentinöl. e genannten Terpentine durch Schwelen von harzigen Stämmen Wurzeln der in diesen Ländern einheimischen Kiefer (*Pinus sil-*) gewonnen werden, war der Nachweis der letztgenannten Forscher ig, daß Sylvestren auch in dem reineren Terpentinöle vorhanden elches in Finnland durch Wasserdampfdestillation aus dem ausenen Harze der Pinusarten bereitet wird, und somit ein Naturkt und keine durch Erhitzung anderer Terpene gebildete Umlungssubstanz darstellt. Ferner enthält auch deutsches Kienöl stren[4]), welches außerdem im Kiefernadelöl und Latschenkiefernöl tram und Wahlbaum[5]) vorkommt.

Zur Bereitung des Sylvestrens wird der bei 174 bis 178° siedende, dem gleichen Volumen Äther verdünnte Anteil der genannten chen Terpentinöle mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und, dem der Äther nach zwei Tagen abdestilliert worden ist, der Rückd in starker Winterkälte zum Erstarren gebracht. Das feste Produkt n Gemisch von Dipentendihydrochlorid und Sylvestrendihydrorid — wird auf Ton von öligen Beimengungen befreit und nach aligem Kristallisieren aus der gleichen Menge Alkohol durch ristallisieren aus wenig Äther von dem Dipentendihydrochlorid nigt, bis der Schmelzpunkt auf 72° steigt (Wallach). Aschan[6]) , daß wenn man die ersten, nur wenig gefärbten Terpentinöllate der Schwelöfen bearbeitet, man beträchtliche Mengen krisiertes Sylvestrendihydrochlorid schon bei längerem Stehen der Kühlung und ohne Ätherzuzatz gesättigten Fraktion 174 bis bei gewöhnlicher Temperatur gewinnt; die abgeschiedenen großen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1206 (1877). — [2]) Wallach, Ann. . Pharm. **230**, 240, 247 (1885); **239**, 24 (1887); **245**, 198, 272 (1888); ach und Conrady, ibid. **252**, 149 (1889). — [3]) Chem.-Ztg. **18**, 1566). — [4]) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle (Berlin S. 331. — [5]) Arch. Pharm. **231**, 290 (1893). — [6]) Privatmitteilung.

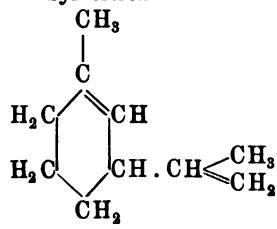
0,848 und ist optisch aktiv, mit der höchsten t
von $[\alpha]_D = +66{,}32$ (in Chloroformlösung). S
genehm, citronenartig und zugleich an frisches Ki
ist sehr beständig und wird beim Erhitzen auf 25
aber weder hierbei noch bei der Einwirkung vo
säure in ein anderes Terpen verwandelt. Seine Lö
wird durch einen Tropfen konzentrierter Schwef
gefärbt. Diese Reaktion ist zum schnellen Nacl
(wie auch des Carvestrens) geeignet, gelingt aber nu
fraktionen, die verhältnismäßig reich an diesem T

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas
Dihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$ (siehe oben), wel
glänzenden, monoklinen Tafeln vom Schmelzp. 7
ist optisch aktiv (mit $[\alpha]_D = 18{,}99$) und liefert,
den Kohlenwasserstoff in optisch aktiver Form zu
von Limonendihydrochlorid unterscheidet. Auch d
$C_{10}H_{18}Br_2$, und das Dihydrojodid, $C_{10}H_{18}J_2$, k
schmelzen bei 72 bzw. 67°.

Bei der Einwirkung von Brom auf die Lösu
Eisessig entsteht das feste Tetrabromid, C_{10}
Isomeren, weshalb es nicht gelingt, den Kohlenwas
mit anderen Terpenen durch diese Verbindung ab
Verbindung wird aus Äther oder Essigester gerei
135 bis 136°.

Sylvestrennitrosochlorid, $C_{10}H_{16}(NO$
Methylalkohol in bei 106 bis 107° schmelzende
stark rechtsdrehend. Mit Benzylamin behandelt, g
nitrolamin, $C_{10}H_{16}(NO).NH.C_7H_7$, über, we
schmilzt und die Drehung $[\alpha]_D = +185{,}6$ zeigt.

Sylvestren



Die definitive Bestätigung dieser allerdings ziemlich wahrschein-
a Formel steht noch aus.

Carvestren, $C_{10}H_{16}$, wurde von Baeyer[1]) durch Destillation von
lamin- bzw. Vestrylaminhydrochlorid gewonnen (vgl. S. 126):

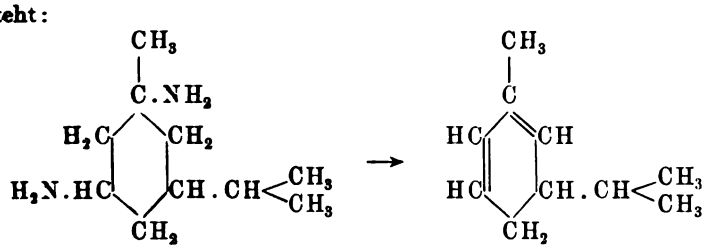
$$C_{10}H_{17}NH_2 . HCl = C_{10}H_{16} + NH_4Cl.$$

Er legte ihr die obige Formel des Sylvestrens bei; der Name trägt
Verwandtschaft einerseits mit diesem Kohlenwasserstoff, anderer-
der genetischen Beziehung zur Carongruppe Rechnung. Carve-
wie auch Sylvestren wäre daher als m-Menthadiën-1,8(9)
ufassen. Das über das Dihydrobromid, $C_{10}H_{18}Br_2$ (Schmelzp.
is 50°), und durch Erhitzen mit Chinolin gereinigte Carvestren
t bei 178°. Es zeigt, in Acetanhydrid aufgelöst und mit einem
fen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, die tiefblaue Färbung,
he dem Sylvestren eigen ist. Durch Erhitzen mit Brom läßt es
in m-Cymol überführen.

Das Dihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, wird durch Einleitung von
rwasserstoff in die Eisessiglösung des Carvestrens gebildet. Es
tallisiert aus Eisessig in langen Prismen vom Schmelzp. 52,5°.

Mit Eisessig und essigsaurem Silber liefert das Dihydrobromid ein
rpin der m-Reihe, welches in schönen, bei 127° schmelzenden
dratischen Pyramiden kristallisiert.

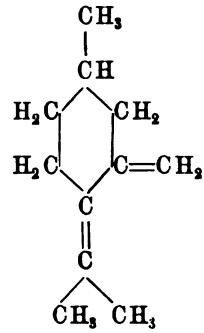
Das mit dem Carvestren isomere m-Menthadiën-1,5, $C_{10}H_{16}$,
elten Harries und Antoni[2]) durch Erhitzen des Phosphates des
mino-1-5-m-menthans, welches durch Reduktion aus dem ent-
chenden Oxaminooxim des Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexen-6-ons-5
steht:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3485 (1894); v. Baeyer und Villiger, d. **31**, 1402, 1405 (1898); vgl. Semmler, ibid. **34**, 717 (1901). — [2]) Ann. em. Pharm. **328**, 102, 117 (1903).

Es siedet bei 172 bis 174° und besitzt das spez. Gew. $D^{18.5}_{4}$ = Mit konzentrierter Schwefelsäure wird es himbeerrot, mit Acetar Schwefelsäure blauviolett gefärbt. Die Beckmannsche M greift den Kohlenwasserstoff nicht an, Kaliumpermanganat liefe säure und eine Bernsteinsäure.

Homologe Terpene, $C_{11}H_{18}$. Durch Anwendung der Gri schen Reaktion, sowie durch Kohlendioxydabspaltung aus gesättigten Säuren, welche bei der Einwirkung von Bromessige Zink auf den Menthenonen entstehen (vgl. S. 695), sind Hom erhalten worden. Diese scheinen eine Methylengruppe zu e Hierher gehören das von Grignard[1]) nach der ersten Meth Pulegon erhaltene, bei 177 bis 179° (Druck 744 mm) siedende Me 3-menthen-4,8, $C_{11}H_{18}$:

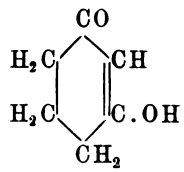


sowie folgende von Wallach und Thölke[2]) nach der zweiten erhaltenen Homoterpene:

Kohlenwasserstoff, $C_{11}H_{18}$, aus Carvenon, Siedep. 194 bis 1
Kohlenwasserstoff, $C_{11}H_{18}$, aus Dihydrocarvon, Siedep. 191

2. Halogensubstitutionsprodukte der Cyklohexad

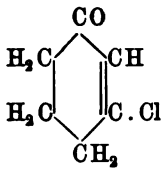
Durch Einwirkung von Phosphorhalogenen auf die Cyklohe vom Typus des Dihydroresorcins hat Croßley eine Reihe vo und Bromderivaten des Dihydrobenzols dargestellt. Somit bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Dihydroresorcin nach der Formel

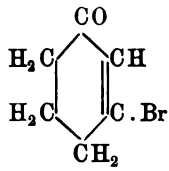


reagiert, im Wasserbade das Chlor-3-cyklohexen-2-on Croßley und Haas[3]) 5-Chlor-3-keto-Δ^4-tetrahydrobenzol) Formel I.. eine farblose, unter 24 mm Druck bei 104° sieden

[1]) Chem. Centralbl. 1901, II, 624. — [2]) Wallach und Thö 1902, I, 1294; II, 842. — [3]) Journ. Chem. Soc. 83, 494 (1903).

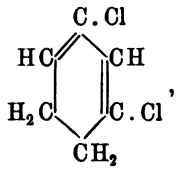
lichtbrechende Flüssigkeit, bei der Einwirkung von Phosphortribromid Brom-3-cyklohexen-2-on-1 (5-Brom-3-keto-Δ^4-tetrahydrobenzol), welches bei 132,5° (Druck 52 mm) siedet (Formel II.):

I. 

II. 

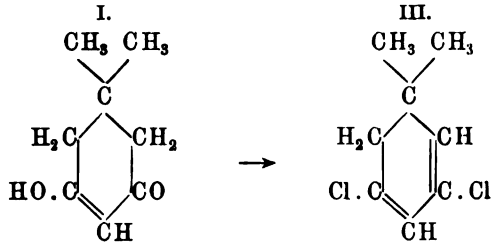
Beide liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Glutarsäure. Sie sind leicht zersetzlich und gehen beim Aufbewahren in Dihydroresorcinhydrochlorid, $C_6H_9O_2Cl$, bzw. Dihydroresorcinhydrobromid, $C_6H_9O_2Br$, über, welche bei 130 bis 135° bzw. 143 bis 145° unter Gasentwickelung und vorherigem Sintern schmelzen. Letztere zersetzen sich ihrerseits in Dihydroresorcin und Halogenwasserstoff.

Mit Phosphorpentachlorid reagiert Dihydroresorcin unter Bildung von Dichlor-1,3-cyklohexadiën-2,6 (von Croßley und Haas als 3,5-Dichlor-$\Delta^{2,4}$-dihydrobenzol bezeichnet):



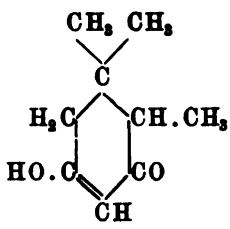
eine farblose, bei 88 bis 90° (Druck 29 mm) siedende Flüssigkeit, welche mit Kaliumpermanganat Bernsteinsäure liefert und mit überschüssigem Phosphorpentachlorid oder Brom in m-Dichlorbenzol, durch Natrium in wässerig-ätherischer Lösung in ein Gemisch von Dihydro- und Tetrahydrobenzol übergeht. Brom wirkt auf diese Mischung ein, unter Bildung von Dibromdihydrobenzol, $C_6H_8Br_2$, welches aus Petroläther in hexagonalen Prismen vom Schmelzp. 104,5° kristallisiert.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dimethyldihydroresorcin (I.) und Trimethyldihydroresorcin (II.) erhielt Croßley, zum Teil in Gemeinschaft mit Le Sueur[1]), die entsprechenden Dichlorverbindungen:

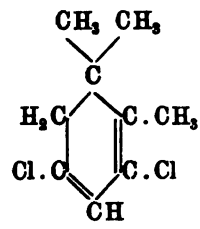


[1]) Croßley, Journ. Chem. Soc. **79**, 138 (1901); Chem. Centralbl. **1904**, I, 88. Croßley u. Le Sueur, Journ. Chem. Soc. **81**, 821 (1902); **83**, 110 (1903).

II.



IV.



Dimethyl-1,1-dichlor-3,5-cyklohexadiën-2,4, C (III.), ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welch 23 mm Druck bei 92° siedet und das spez. Gew. $D_{15}^{15} = 1{,}1394$ Es ist leicht zersetzlich und liefert bei der Oxydation mit permanganat Dimethylbernsteinsäure. Durch Einwirkung von auf die wässerig-ätherische Lösung entsteht Dimethyldihydr Aus dem Dichlorid ist Croßley[1]) zu halogenisierten Benzol gelangt.

Trimethyl-1,1,2-dichlor-3,5-cyklohexadiën-2,4 (For $C_9H_{12}Cl_2$, schmilzt bei 77°.

Aus dem Dihydrocymol leiten sich folgende halogenisierte hexadiëne ab:

Dihydrochlorcymol oder Chlor-3-cyklohexadiën, C erhielten Jünger und Klages[2]) durch Einwirkung von Chin das Bromsubstitutionsprodukt des Tetrahydrochlorcymols, welc Menthon vermittelst Phosphorpentachlorid entsteht:

Menthon		Tetrahydro-chlorcymol		Bromid-chlorid		Chlor-3 hexa
$C_{10}H_{18}O$	$\longrightarrow$	$C_{10}H_{17}Cl$	$\longrightarrow$	$C_{10}H_{16}BrCl$	$\xrightarrow{-HBr}$	$C_{10}H$

Es siedet unter 35 mm Druck bei 112°, unter gewöhnlichem Dr 213°, und besitzt das spez. Gew. 0,990.

Von Carvomenthon ausgehend erhielten Klages und K durch eine analoge Reihe von Reaktionen das Chlor-2-dihydro oder Chlor-2-cyklohexadiën:

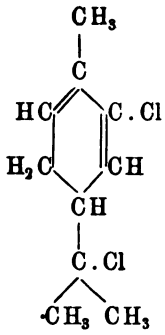
Carvo-menthon		Chlor-2-tetra-hydrocymol		Bromid-chlorid		Chlor-2-cy hexadi
$C_{10}H_{18}O$	$\longrightarrow$	$C_{10}H_{17}Cl$	$\longrightarrow$	$C_{10}H_{16}BrCl$	$\longrightarrow$	$C_{10}H_{15}$

Es destilliert bei 210 bis 212° und besitzt bei 18° $D = 1{,}01$.

Aus Carvon wird mit Phosphorpentachlorid, wohl unter rung, ein Dichlorid, $C_{10}H_{14}Cl_2$, von der wahrscheinlichen For

---

[1]) Journ. chem. Soc. 85, 264 (1904). — [2]) Ber. d. deutsch. che 29, 316 (1896). — [3]) Ibid. 32, 2550 (1899).



eines Dichlor-2,8-menthadiëns-2,6 gebildet. Es ist ein schweres Öl vom spez. Gew. 1,188 bei 18°.

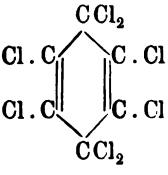
Dagegen entsteht aus Carvenon ein Monochlorsubstitutionsprodukt, das Chlor-2-menthadiën-1,3, $C_{10}H_{15}Cl$, vom Siedep. 207 bis 208° und spez. Gew. 1,023 bei 20°. Durch Erwärmen mit 90 proz. Schwefelsäure wird das Carvenon unter lebhafter Chlorwasserstoffentwickelung zurückgebildet. Ein ebenfalls bei 208° siedendes Chlor-2-menthadiën tritt bei analoger Behandlung von Dihydrocarvon auf (Klages und Kraith).

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf in Ligroin aufgelöstem d-Δ^6-Menthenon-2 (Carvotanaceton) erhielten Harries und Johnson[1]) das Chlor-2-menthadiën-2,6 oder Chlor-2-α-phellandren, $C_{10}H_{13}Cl$, dessen Bildung unten (S. 813) formuliert wird. Es ist ein stark lichtbrechendes, schwach ätherisch riechendes Öl, welches unter 15 mm Druck bei 108° siedet und linksdrehend ist mit $\alpha_D = -28$ in 1 dm-Rohr. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in methylalkoholischer Lösung entsteht α-Phellandren (S. 140).

Ein völlig chloriertes Dihydrobenzol, das p-Hexachlorbenzoldichlorid, C_6Cl_8, erhielt Barral[2]) durch Erhitzen von Hexachlorphenol mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf 130 bis 135°. Es bildet aus Benzol farblose Prismen, die bei 159 bis 160° schmelzen, hat die Dichte 2,0618 bei 18° und wird bei etwa 204° nach der Formel

$$C_6Cl_8 = C_6Cl_6 + Cl_2$$

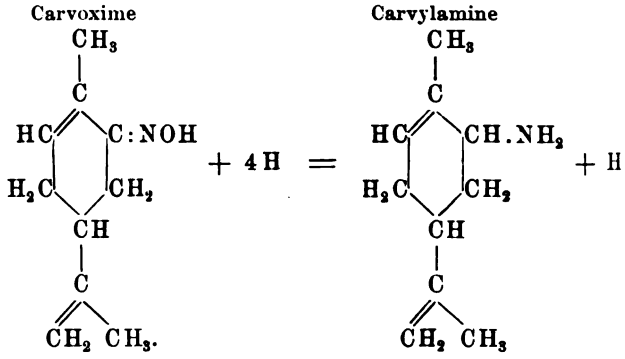
zersetzt. Da es von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure zu Chloranil oxydiert wird, gibt ihm Barral die Formel



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 1832 (1905). — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 418 (1895).

3. Aminoderivate der Cyklohexadiënreihe.

Die einzigen Repräsentanten dieser Klasse von Verbindun die Carvylamine, $C_{10}H_{15}.NH_2$, welche von H. Goldschm Kisser[1]) durch Reduktion der Carvoxime dargestellt:



und von Goldschmidt zusammen mit Weiß[2]) und Fischer sucht worden sind.

Da bei der Überführung der Oximgruppe in die Aminogr neues asymmetrisches System hinzukommt, lassen sich von je beiden Carvoxime je zwei Carvylamine herleiten, welche hältnis der cis-trans-Isomerie zueinander stehen. Es sind d optisch aktive Carvylamine möglich, welche sich durch schematische Formeln darstellen lassen, in denen $CH_3 = X$, N $C\lessdot^{CH_2}_{CH_3} = Z$ (weil das Methyl an einem tertiären Kohlen gebunden ist, so fällt X in die Ringebene):

$$\underbrace{1.\ \begin{matrix} Y \\ =X- \\ Z \end{matrix};\quad 2.\ \begin{matrix} Y \\ -X= \\ Z \end{matrix}}_{\text{trans-Form}};\quad \underbrace{3.\ \begin{matrix} YZ \\ =X- \end{matrix};\quad 4.\ \begin{matrix} ZX \\ -X= \end{matrix}}_{\text{cis-Form}}.$$

Bei der Reduktion der alkoholischen Lösungen der beider Carvoxime mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen in der Ta aktive Basen, α-d- und β-d-Carvylamin bzw. α-l- und β-l-Ca Die α-und β-Verbindungen lassen sich in beiden Fällen du kristallisieren der Nitrate, $C_{10}H_{15}.NH_2.HNO_3$, ziemlich leicht indem das Nitrat der β-Verbindung in Wasser schwerer lö Die Basen sieden unter 10 mm Druck bei 94°. Die α-Verb treten einerseits, die β-Verbindungen andererseits zu rac Mischungen zusammen. Die Eigenschaften der charakte Benzoylverbindungen der sechs Basen gehen aus folgender Zu stellung hervor:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 486 (1887). — [2]) Ibid. (1893). — [3]) Ibid. **30**, 2069 (1897).

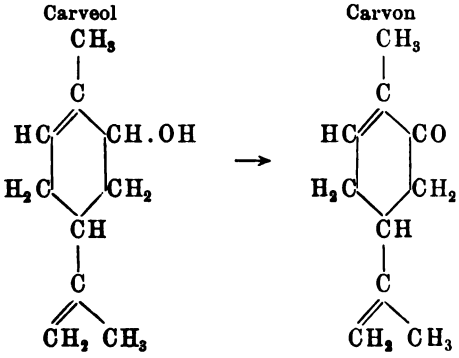
	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$	Erhalten:
enzoyl-α-carvylamin . .	169°	— 91,9	aus r-Carvoxim
nzoyl-α-carvylamin . .	169	+ 92,6	aus l-Carvoxim
enzoyl-α-carvylamin . .	141	0	durch Zusammenmischen der Komponenten
enzoyl-β-carvylamin . .	103	+ 176,6	aus r-Carvoxim
enzoyl-β-carvylamin . .	103	— 175,4	aus l-Carvoxim
enzoyl-β-carvylamin . .	140	0	durch Zusammenmischen der Komponenten

Die Benzoylverbindungen der β-Basen sind viel leichter löslich als der α-Basen. Eigentümlich ist, daß der Schmelzpunkt der racemischen rbindung niedriger, der Schmelzpunkt der racemischen β-Verung höher als der der Komponenten liegt (H. Goldschmidt und her).

4. Alkohole der Cyklohexadiënreihe.

Wenn wir von den getrennt zu behandelnden Körpern der Chinol- (S. 832) absehen, so sind Alkohole, welche sich von Dihydrol und seinen Homologen ableiten, bisher nur spärlich vertreten. r gehört zu dieser Reihe nur das

Carveol, $C_{10}H_{15}.OH$, oder **Limonelol**, welches der dem Carvon 07) entsprechende sekundäre Alkohol ist, da es bei der Oxydation eses übergeht:

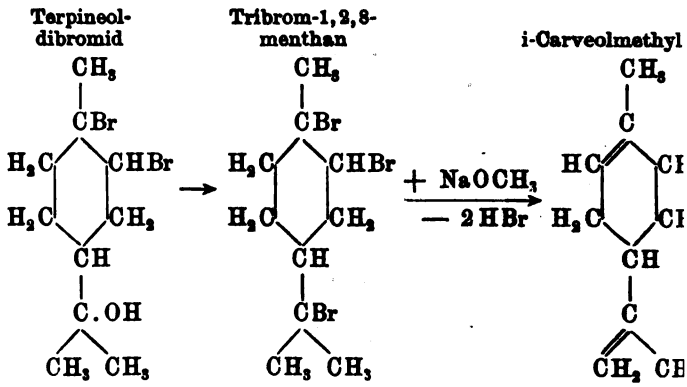


gen war es bisher nicht möglich, das Carvon in Carveol überren, da ersteres bei der Reduktion auch an der Kohlenstoffdoppelung affiziert wird und Dihydrocarveol (S. 734) liefert.

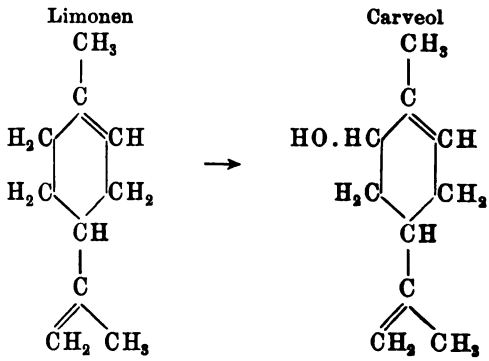
Das Carveol ist nur von Limonen ausgehend darstellbar. Wallach[1]) lt zunächst aus Limonentetrabromid den Methyläther des

[1]) Ann. Chem. Pharm. **281**, 129 (1894).

Carveols, $C_{10}H_{15}.OCH_3$. Durch Einwirkung einer Lö
Natrium in Methylalkohol entsteht nämlich daraus auf den
bade ein Bromcarveolmethyläther, $C_{10}H_{14}Br.OCH_3$, wel
14 mm Druck bei 137 bis 148° siedet und, mit Natrium un
behandelt, den Carveolmethyläther liefert. Letzterer ist opti
siedet bei 208 bis 212°, besitzt das spez. Gew. 0,9065 bei 18°
hält seinem Brechungsvermögen nach zwei Äthylenbindunge
Chromsäure und Eisessig wird es zu inaktivem Carvon oxyd
inaktiver Carveolmethyläther entsteht ferner nach W
durch Einwirkung von Natriummethylat auf Tribrom-1,2,8
welches durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das
dibromid erhalten wird:



Das freie Carveol oder Limonenol erhielt **Genvresse**[2])
Ausbeute bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd, welches
hitzen von Bleinitrat entwickelt wurde, auf Limonen; die Re
als eine direkte Hydroxylierung an der Methylengruppe 6 au



Das Carveol bildet eine angenehm riechende Flüssigke
bei 135° (Druck 15 mm) siedet, das spez. Gew. 0,9669 bei

[1]) Ann. Chem. Pharm. 281, 140 (1894). — [2]) Compt. rend. 132,

das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +19^0\,21'$ besitzt. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht ein Keton, Limonenon, $C_{10}H_{14}O$, dessen Oxim, $C_{10}H_{14}:NOH$, sich bei 85,5° verflüssigt und nach dem Wiedererstarren bei 72° schmilzt, also den Schmelzpunkt der aktiven Carvoxime hat. Im Drehungsvermögen und dem Schmelzpunkt seiner Benzoylverbindung stimmt auch das Oxim mit aktivem Carvoxim überein.

Mit Carveol isomer ist das Isocarveol, $C_{10}H_{15}.OH$, ein sekundärer Alkohol, dessen Konstitution nicht festgestellt ist. Es entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Nitrat des Pinylamins als eine bei 207 bis 208° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,978. Es geht bei der Oxydation in Isocarvon, $C_{10}H_{14}O$, über, welches bei 222 bis 224° siedet und das spez. Gew. 0,989 bei 19° besitzt. Da sein molekulares Brechungsvermögen auf zwei Äthylenbindungen hinweist, enthält es, wie wahrscheinlich auch das Isocarveol, den bicyklischen Kern des Pinylamins nicht mehr, sondern ist monocyklisch. Doch scheint Isocarvon der p-Menthanreihe nicht anzuhören, da es nicht in Carvacrol übergeht[1]). Mit Schwefelwasserstoff tritt es zu einer weißen, amorphen Verbindung zusammen, mit Natriumbisulfit entsteht eine kristallisierte Verbindung, welche schon von Wasser zersetzt wird. Das Isocarvoxim, $C_{10}H_{14}:NOH$, ist gut charakterisiert und schmilzt bei 98°.

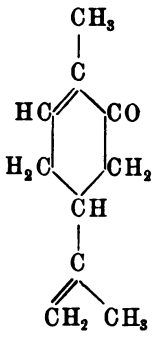
5. Ketone der Cyklohexadiëngruppe.

Carvon, $C_{10}H_{14}O$, oder p-Menthadiën-6,8(9)-on-2 ist eine seit längerer Zeit bekannte alicyklische Verbindung. Schweitzer fand 1841 in dem Kümmelöl (aus *Carum carvi*) eine sauerstoffhaltige Verbindung, welche durch Destillation mit Alkalimetallen, Kali, Jod oder glasiger Phosphorsäure in Carvacrol übergeht[2]). Jene Verbindung wurde später von Völckel[3]) isoliert, welcher sie Carvol nannte und ihr die Zusammensetzung $C_{30}H_{21}O_3$ zuerteilte. Varrentrapp[4]) ermittelte kurz darauf ihre richtige Zusammensetzung und lehrte sie in reinem Zustande derart zu isolieren, daß der über 190° siedende Anteil mit alkoholischem Ammoniumsulfid zersetzt, und die nach einigem Stehen abgeschiedene Schwefelwasserstoffverbindung, $(C_{10}H_{14}O)_2.H_2S$, mit alkoholischer Kalilauge zersetzt wurde. Nachdem Kekulé und Fleischer[5]) die nahe Verwandschaft von Carvon und Carvacrol nachgewiesen hatten, wurde die Ketonnatur des ersteren sowie seine Beziehungen zum Limonen von H. Goldschmidt und Zürrer[6]) endgültig festgestellt. Dem entsprechend wurde der ältere Name Carvol in die

[1]) Ann. Chem. Pharm. **277**, 149 (1893); **279**, 387 (1894). — [2]) Journ. prakt. Chem. **24**, 271 (1841); **26**, 118 (1842). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **85**, 246 (1853). — [4]) Handwörterb. der Chemie **4**, 686 (Braunschweig 1849). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1087 (1873). — [6]) Ibid. **18**, 1729 (1885).

seiner Ketonnatur besser entsprechende Bezeichnung Carvon geändert.

Das Carvon des Kümmelöls ist rechtsdrehend (d-Carvon); selbe stereomere Modifikation kommt außerdem in dem über siedenden Anteil des Fenchelöls (aus *Anethum foeniculum*) und Dillöls (aus *Anethum graveolens*) vor; aus ersterem kann d-Carvon Fraktionieren in ziemlich reiner Form abgeschieden werden. Das drehende Isomere, das l-Carvon, ist im Krauseminzöl (*Mentha v* und Kuromojiöl (*Lindera sericea*) vorhanden, woraus es vermittel Schwefelwasserstoffverbindung abgeschieden wird. Seiner Konsti nach:



welche weiter unten erörtert wird, sollte Carvon auch in zwei s Formen auftreten können, wie aus folgendem Schema hervorgeht, $CH_3 = X$, $O = YY$ und $C\lessdot^{CH_2}_{CH_3} = Z$ ist (wegen der Bindu Methyls an einem Kohlenstoffatom $=C—$, fällt X in die Ringebe

$$1.\ \begin{matrix} YZ \\ =X— \\ Y \end{matrix};\quad 2.\ \begin{matrix} ZY \\ —X= \\ Y \end{matrix}.$$

Die aktiven Carvone sind in reiner Form farblose, erst in s Kälte erstarrende Flüssigkeiten von ausgesprochenem Kümmelg Ihre physikalischen Konstanten gehen aus folgender Zusammenst hervor (Beyer[1]):

	Siedepunkt	Spez. Gew. bei $\frac{20°}{4}$	[α
d-Carvon	224°	0,9598	+ 6
l-Carvon	223 bis 224°	0,9593	— 6

[1]) Arch. Pharm. 221, 286 ff. (1883).

Carvon geht beim Erhitzen für sich in Carvacrol über. Dieselbe Umwandlung erfolgt auch durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd oder die Lösung von Carvon in Eisessig. Bei der Bestimmung der Geschwindigkeit dieser Reaktion fand Dormaar[1]), daß letztere monomolekular sind, sowie, daß sich Carvon bei 205° zweimal schneller in Carvacrol umwandelt, als unter dem Einfluß von Eisessig und Phosphorpentoxyd bei 117°.

Carvon tritt mit Natriumbisulfit in der gewöhnlichen Art nicht zusammen, beim Kochen damit löst es sich auf, unter Bildung von carvonhydrodisulfonsaurem Natrium, $C_{10}H_{16}O(SO_3Na)_2$, ein weißes hygroskopisches Pulver. Die Reaktion erfolgt quantitativ und kann daher zur Bestimmung des Carvons in Gemischen mit Kohlenwasserstoffen dienen (Labbé[2]). Besonders charakteristisch für Carvon ist die oben genannte Schwefelwasserstoffverbindung, welche aus Eisessig in Nadeln kristallisiert.

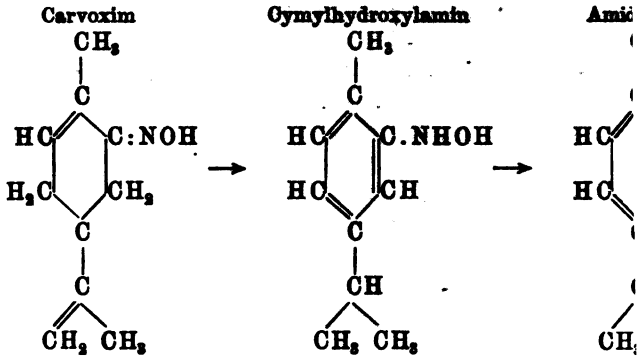
Schön kristallisiert und theoretisch wichtig sind die Carvoxime, $C_{10}H_{14}:NOH$, welche nach Harries[3]) in der Weise in guter Ausbeute in reiner Form erhalten werden, daß 100 g Carvon mit einer Lösung von 50 g Hydroxylaminhydrochlorid in 400 ccm Methylalkohol gemischt und drei bis vier Tage stehen gelassen werden. Beim Eingießen der Lösung in das doppelte Volumen kalten Wassers wird das Oxim in kristallinischer Form erhalten. Die aktiven Carvoxime schmelzen bei 72°, das inaktive bei 93°.

Carvoxim wurde zuerst von Tilden[4]) durch Behandlung von Limonennitrosochlorid mit alkoholischem Kali gewonnen. Später stellte Goldschmidt[5]), von Carvon ausgehend, dar, und wies auf die Identität der beiden Produkte hin. Wallach[6]) zeigte dann, daß das aus d-α- und d-β-Limonennitrosochlorid (S. 794) erhaltene Carvoxim linksdrehend ist und dem l-Carvon angehört, das aus l-α- und l-β-Limonennitrosochlorid ist rechtsdrehend und korrespondiert mit dem d-Carvon. Aus α- und β-Dipentennitrosochlorid erhält man ferner das Oxim des r-Carvons. Diese Umwandlungen wurden schon S. 122 verständlicht.

Wallach[7]) fand, daß Carvoxim, wenn es in konzentrierte Schwefelsäure unter Vermeidung allzu großer Erwärmung eingetragen wird, in Amidothymol übergeht. Dieser Umwandlung geht offenbar eine Umlagerung in Cymylhydroxylamin voraus, welches dann, wie dies auch sonst in der Benzolreihe nachgewiesen worden, in Amidothymol übergeht:

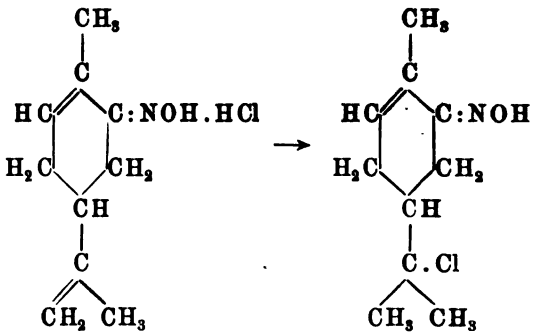
---

[1]) Chem. Centralbl. **1905**, I, 678. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 280 (1900). — [3]) Lehrbuch d. organ. Chemie von Meyer-Jacobson, Bd. II, Tl. 1, S. 1 (1902). — [4]) Jahresber. **1877**, 428. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17** (1884); **18**, 1729, 2220 (1885). — [6]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 256, 261 (1888); **246**, 226 (1888); **270**, 171 (1892). — [7]) Ibid. **279**, 369 (1894).



Durch Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure od mit konzentrierter Kalilauge auf 230 bis 240° wird Carvoxi crylamin verwandelt. Auch bei dieser Reaktion ist wohl Cym amin das erste Umwandlungsprodukt, welches dann zu dem Amin reduziert wird (Wallach[1]).

Die salzsauren und bromwasserstoffsauren Salze der lagern sich in die isomeren Additionsprodukte um, und zwa Anlagerung in der Seitenkette statt[2]):



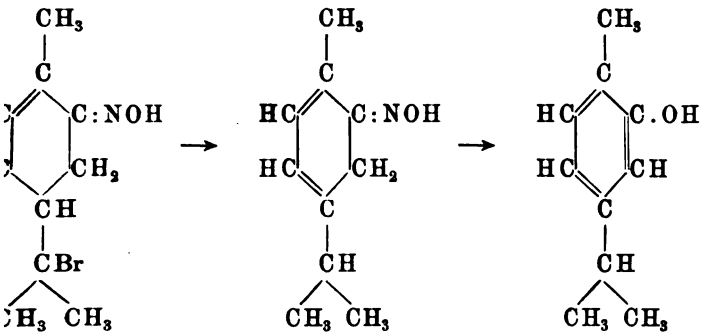
Die umgewandelten aktiven Hydrochlorcarvoxime :NOH, schmelzen bei 135°, das inaktive bei 125,5°, die ents Hydrobromcarvoxime, $C_{10}H_{15}Br:NOH$, bei 133 bis 134 bis 129°.

Bei der Einwirkung von überschüssigem Hydroxylamin holischem Kali entsteht aus Hydrobromcarvoxim, neben wenig das sogenannte Isocarvoxim, $C_{10}H_{14}:NOH$, (Goldsch Kisser[3]), welches bei 142 bis 143° schmilzt. Es ist aber

[1]) Ann. Chem. Pharm. 275, 118 (1893); 279, 369 (1894). - schmidt und Zürrer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, Goldschmidt und Kisser, ibid. 20, 488 (1887); Wallach, Pharm. 270, 178 (1892); v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. (1896). — [2]) Ibid. 20, 2071 (1887); vgl. v. Baeyer, ibid. 29, 3

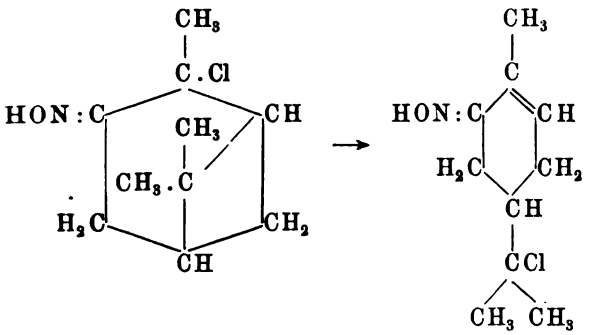
ng nicht das Oxim des Isocarvons (S. 807), sondern das eines ren und mit Carvacrol tautomeren Ketons, welches in der Weise nden ist, daß bei der Entziehung des Halogenwasserstoffs zugleich ppelbindung aus der Seitenkette in den Ring übergeht:

robromcarvoxim Isocarvoxim Carvacrol



s entsteht nämlich bei der hydrolytischen Spaltung des Iso- ims Carvacrol.

ydrochlor- und Hydrobromcarvoxim entstehen auch aus den nnitrosochloriden durch Einwirkung von alkoholischem Chlor- stoff [1]) bzw. ätherischem Bromwasserstoff [2]). Da Hydrochlor- im außerdem beim Stehen von Pinennitrosochlorid mit alkoho- Salzsäure auftritt, vermittelt es fernerhin auch den Übergang r Pinen- zu der Carvonreihe, was theoretisch wichtig ist. Die ıdlung findet statt nach der Gleichung:



ußer dem normalen Produkt, den Carvoximen, bildet Carvon bei nwirkung von zwei Molen freiem Hydroxylamin ein Oxamino- xim, $C_{10}H_{15}\begin{matrix}NOH\\ NH.OH\end{matrix}$, vom Schmelzp. 60°, welches an der

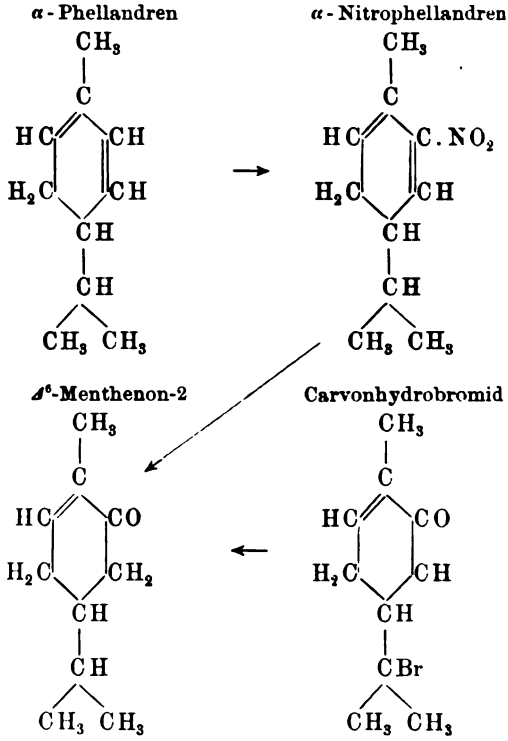
---

[1]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 270, 178 (1892). — [2]) v. Baeyer,

Luft zu einem bei 194° schmelzenden Dioxim, $C_{10}H_{14}(NOH)_2$, oxy wird[1]) (vgl. weiter unten).

Die Semicarbazone der aktiven Carvone schmelzen bei 1(163°, das des inaktiven Carvons bei 154 bis 156°[2]).

Auch mit dem α-Phellandren (S. 787) ist Carvon genetisc knüpft. Wallach[3]) zeigte, daß durch geeignete Reduktion der a Nitrophellandrene die aktiven Δ^6-Menthenone-2 oder Carvotana entstehen (vgl. S. 141), welche früher von Harries[4]) durch Red des aus Carvon erhaltenen Carvonhydrobromids mit Zinkstaub e worden waren (S. 757):

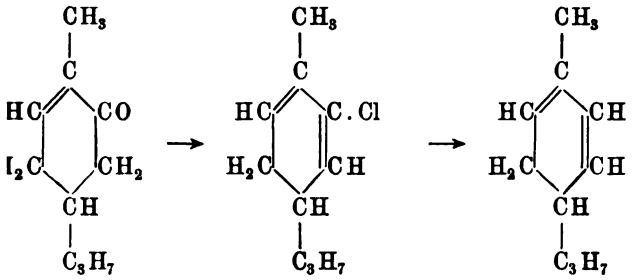


Harries und Johnson[5]) haben nun jüngst den en gesetzten Weg eingeschlagen und aus Δ^6-Menthenon-6 α-Phel dargestellt. Zu dem Zweck führten sie Δ^6-Menthenon (I.) dur

[1]) Wallach und Schrader, Ann. Chem. Pharm. **279**, 368 Harries und Mayrhofer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1345 — [2]) v. Baeyer, ibid. **27**, 1923 (1894); **28**, 640 (1895). — [3]) Walla Beschke, Ann. Chem. Pharm. **336**, 30 (1904). — [4]) Ber. d. deutsc Ges. **34**, 1924 (1901). — [5]) Ibid. **38**, 1832 (1905).

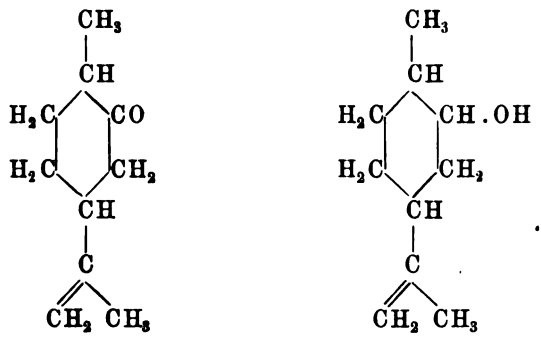
ɪ von Phosphorpentachlorid in Chlor-2-phellandren (II.) über 803) und reduzierten es mit Zinkstaub in methylalkoholischer , wobei α-Phellandren (III.) entstand, welches vermittelst des identifiziert wurde. Dadurch wurde zugleich die S. 140 erläuterte ıtion dieses Kohlenwasserstoffes bestätigt:

Δ^6-Menthenon-2 Chlor-2-α-phellandren α-Phellandren



der Konstitutionsbestimmung des Carvons ist zunächst wichtig ırwandlung in Carvacrol bzw. in Derivate desselben (s. oben), hervorgeht, daß es den Cymolkern, in welchem der Sauerstoff llung der Methylgruppe benachbart ist, enthält. Für die Frage, Stellung die chemisch und optisch nachweisbaren beiden Doppel- en einnehmen, kommt zunächst in Betracht, daß Carvon durch on mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge in Dihydro- durch stärkere Reduktionsmittel, wie Natrium und Alkohol, in carveol übergeht. Für letztere sind, wie früher S. 735 u. 758 en, folgende Konstitutionsformeln sicher festgestellt worden:

Dihydrocarvon Dihydrocarveol

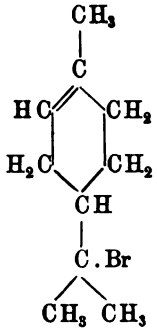


ıe doppelte Bindung im Carvon ist daher in der Stellung 8(9) len. Daß die zweite die Lage Δ^6 einnimmt, wird einerseits die Reduktion des Carvonhydrobromides zu Carvotanaceton es[1]), dessen Konstitution bewiesen ist (vgl. S. 757):

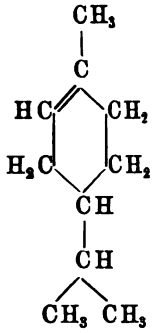
---

[1]) Harries, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 1924 (1901).

Carvonhydrobromid

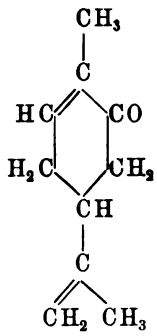


Carvotanaceton

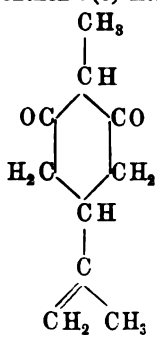


andererseits durch den oxydativen Abbau des Carvons zu Terpen seitens Bests[1]) und Wallachs[2]) festgestellt. Nach ihnen Carvon, mit Kaliumpermanganat behandelt, Oxyterpenylsäure. durch Reduktion in Terpenylsäure übergeht:

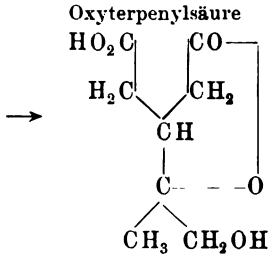
Carvon



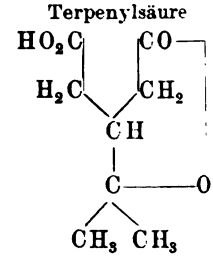
p-Menthen-8(9)-dion-2,6



Oxyterpenylsäure



Terpenylsäure

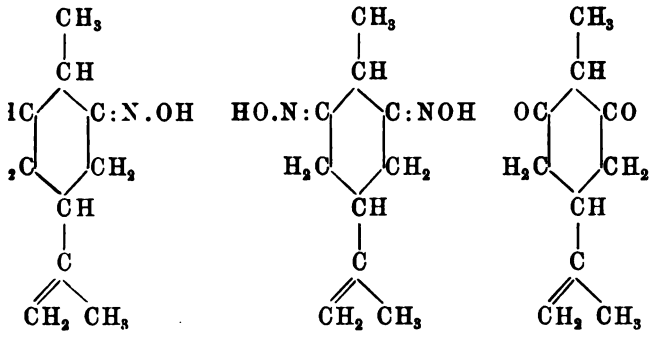


Als ein Zwischenglied bei dieser Oxydation tritt wahrsc das p-Menthen-8(9)-dion-2,6, $C_{10}H_{14}O_2$, auf, welche Schütteln von Carvon in Gegenwart von Barythydrat mit Luft und bei 185 bis 187° schmilzt. Die Konstitution dieses Keto daraus hervor, das es auch bei der Oxydation von Oxaminoc

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1218 (1894). — [2]) Ibid. (1894).

:h Luftsauerstoff als Endprodukt, nämlich bei der Spaltung auftretenden Dioxims, $C_{10}H_{14}(NOH)_2$ (Harries[1]), entsteht:

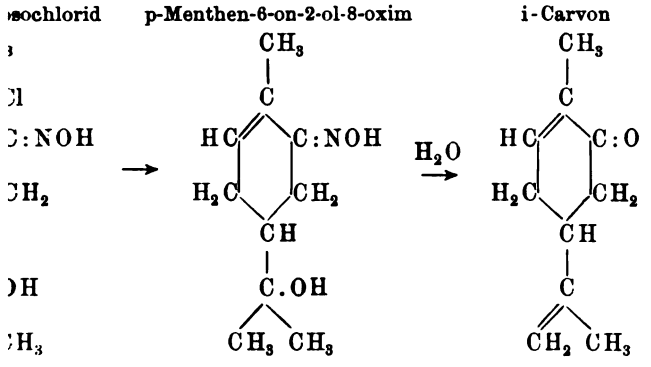
xaminocarvoxim Dioxim Diketon



n Terpineol durch die schönen Arbeiten Perkins syn- estellt worden ist, ist auch das Carvon der totalen Synthese

Wie auf S. 731 erwähnt ist, läßt sich Terpineolnitroso- aktives Carvon überführen (Wallach[2]). Letzteres gibt ht Chlorwasserstoff ab, unter Bildung des Oxims des -on-2-ols-8, woraus durch Kochen mit Säuren Carvon, neben bildet wird:

sochlorid p-Menthen-6-on-2-ol-8-oxim i-Carvon



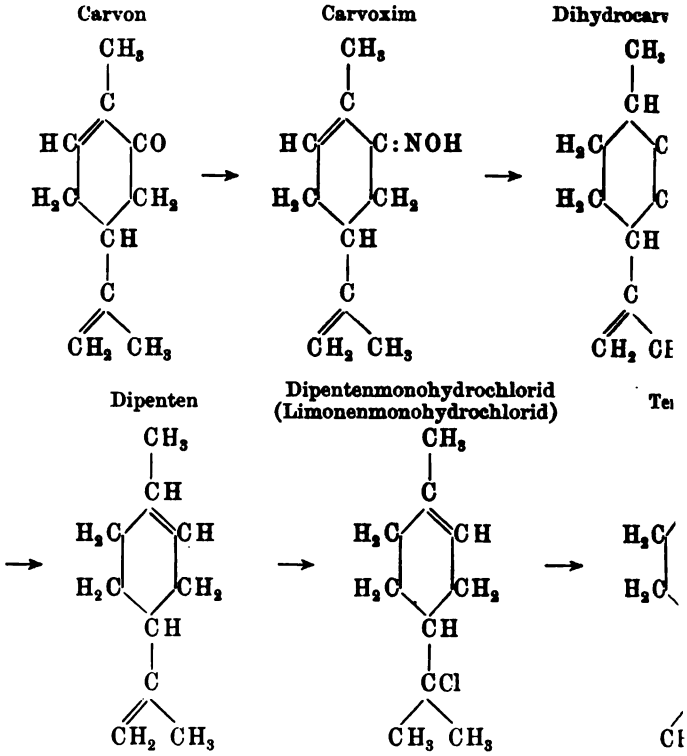
+ $H_2N.OH$ + H_2O.

iter Weg, welcher von Terpineol über Carveolmethyläther führt (Wallach[3]), wurde früher (S. 806) angegeben. gelingt es auch, Carvon in Terpineol zurückzuverwandeln. n Carvoxim durch Reduktion erhaltene Dihydrocarvylamin Einwirkung von salpetriger Säure zum Teil in Dipenten

---

l. deutsch. chem. Ges. 34, 2105 (1901); Lehrb. d. organ. Chem. acobson, Bd. II, Tl. 1, S. 942 (1902). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 3); Wallach und Arny, ibid. 291, 346 (1896). — [3]) Ibid. 4).

über; durch Addition von 1 Mol. Chlorwasserstoff wird di pentenmonohydrochlorid (S. 793) verwandelt, welches mit Terpineol liefert (bisher ist diese Umwandlung doch nur mit Komponente des Dipentens, dem Limonen, ausgeführt worde



Verbindungen der Iron- und Jonongruppe.

Zu den Monoketonen der Cyklohexangruppe mit zwei bindungen gehören das in der Natur vorkommende Iron, $C_{13}H_2$ seine künstlich dargestellten Verwandten, α- und β-Jonon, welche indes eine der Doppelbindungen in einer Seitenkette und daher Derivate des Tetrahydrobenzols sind.

Das Iron wurde von Tiemann und Krüger[1]) als Riec Iriswurzel (von *Iris florentina*, *Iris germanica* und *Iris pallida* in reinem Zustande gewonnen und zur Konstitution aufgekl Veilchen- oder Irisöl stammt hauptsächlich aus den Wurzeln

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2675 (1893); 28, 1754 (1 auch Tiemann und de Laire, ibid. 26, 2010 (1893); Tiemann 808 (1898); Haarmann und Reimer, ibid. 27, Ref. 282 (1894).

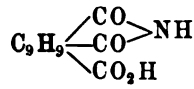
unten Pflanze; es wird besonders in der Provinz Florenz gewonnen stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbliche Masse von ziemester Konsistenz und intensivem Veilchengeruch dar. Seinem anteil nach besteht das Öl aus Myristinsäure (etwa 85 Proz.). ben sind Iron, Myristinsäuremethylester, Ölsäure und deren Ester, Ölsäurealdehyd in kleiner Menge vorhanden. Bei der Wasserdestillation geht das Iron am leichtesten über und läßt sich, nachdie flüchtigen Ester mit alkoholischer Kalilauge verseift worden durch eine erneute Wasserdampfdestillation gewinnen und durch llation im Vakuum reinigen (Tiemann und Krüger).

Das reine Iron destilliert unter 16 mm Druck bei 144° über, besitzt 0° die Dichte 0,939 und ist in den gewöhnlichen Solventien außer er leicht löslich. Es dreht in 100 mm langer Schicht ungefähr 40° rechts. Der Geruch ist scharf und im konzentrierten Zustande verschieden von dem der Veilchen. Das Oxim, $C_{13}H_{20}:NOH$, ilzt bei 121,5°, das p-Bromphenylhydrazon, $C_{13}H_{20}:N_2H_3Br$, bei 140 bis 145°.

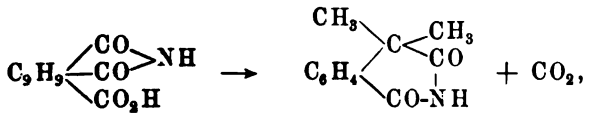
Wie erwähnt, stellten Tiemann und Krüger die Konstitution ons fest, und zwar sind folgende Abbaureaktionen von Wichtigkeit. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor spaltet Iron l. Wasser ab und geht in den Kohlenwasserstoff Iren, $C_{13}H_{18}$, ein an der Luft leicht verharzendes Öl vom Siedep. 113 bis 115° mm Druck. Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure- oder mpermanganatlösung entsteht eine Reihe von Oxydationsprodukten, Zusammensetzung aus der folgenden Formelreihe ersichtlich ist:

Iron — $C_{13}H_{20}O$ → Iren — $C_{13}H_{18}$ → Trioxydehydroiren — $C_{13}H_{16}O_3$ → Iregenondicarbonsäure — $C_{13}H_{14}O_5$ → Iregenontricarbonsäure — $C_{13}H_{12}O_7$ → Joniregentricarbonsäure — $C_{12}H_{12}O_6$

Die Joniregentricarbonsäure, $C_9H_9(CO_2H)_3$, wird bei der trockenen illation ihres Ammoniumsalzes in die zugehörige Imidsäure,



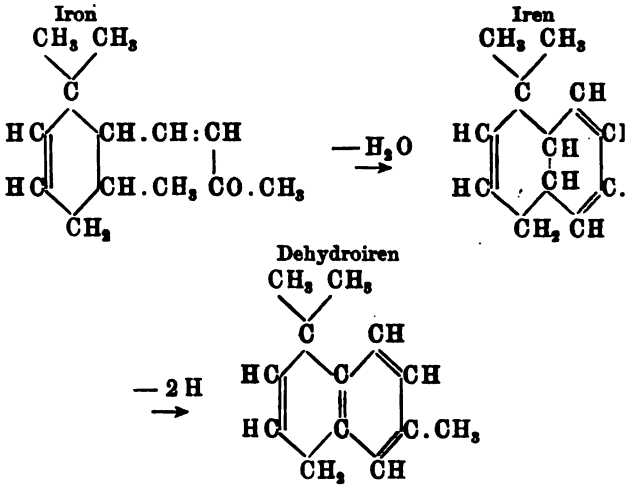
andelt. Durch Erhitzen des Silbersalzes dieser Säure wird 1 Mol. rbondioxyd abgespalten, unter Bildung von Dimethylhomophtalsäure-:



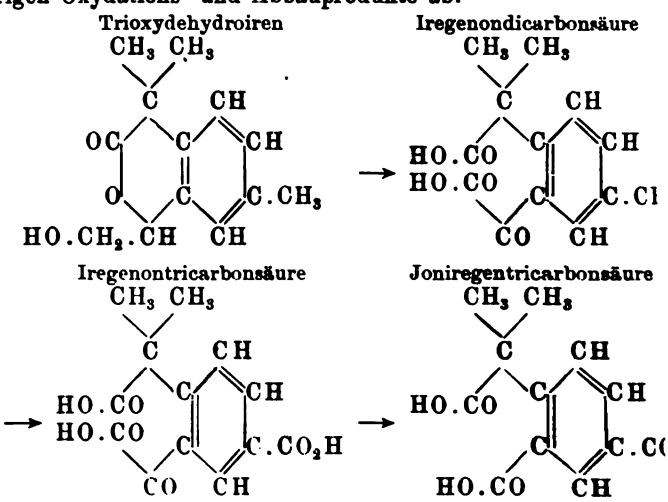
r Verbindung, welche früher von Gabriel[1]) dargestellt worden war.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 1198 (1887).

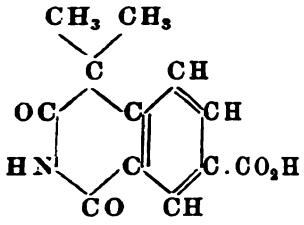
Aus dem Gang der Oxydation des Irens und den wei wandlungen der Joniregentricarbonsäure gelangten Tiem Krüger zu der aus folgendem Schema ersichtlichen Konsti Stammkörpers und seiner Abbauprodukte. Zunächst entsteht Iron, welches als Trimethyltetrahydrocinnamylmethylketon a ist, unter Bildung eines neuen kondensierten Dihydrobenzolringe und in diesem wird durch die Oxydation ein Benzolkern, unte eines hypothetischen Kohlenwasserstoffes, des Dehydroirens, g



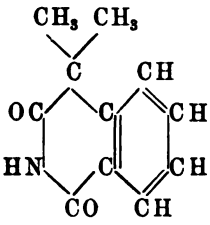
Dann findet der oxydative Eingriff in dem rückständigen benzol statt unter Erzeugung des Trioxydehydroirens, welch Oxylakton aufgefaßt werden kann. Aus diesem leiten sich übrigen Oxydations- und Abbauprodukte ab:



Imid der letzteren



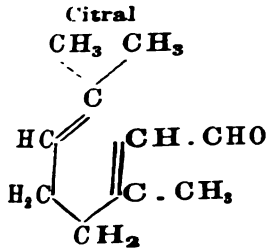
Dimethylhomophtalsäureimid



Da diese Abbauprodukte, mit Ausnahme des Irens, der Benzolreihe hören, werden sie hier nicht weiter beschreibend berücksichtigt.

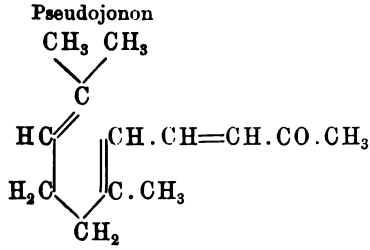
α- und β-Jonon, $C_{13}H_{20}O$, stellen die Produkte der synthetischen uche dar, welche **Tiemann** und **Krüger**, auf die obigen Resultate xydativen Spaltung des Irons gestützt, zu dem Wiederaufbau des vollen Riechstoffes ausführten[1]). Sie gingen dabei von dem als rprodukt (in dem „Lemongrasöl") leicht zugänglichen, ungesättigten atischen Aldehyd Citral aus, und kondensierten es zunächst mit on. Das dabei entstehende Pseudojonon, welches noch aliphatisch ut ist:

Citral



$+ CH_3.CO.CH_3 = H_2O +$

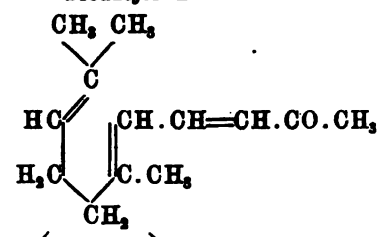
Pseudojonon



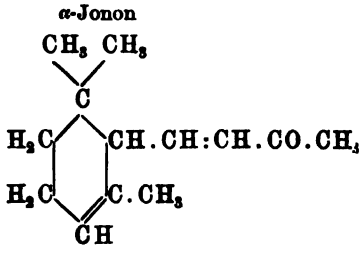
t beim **Kochen** mit Schwefelsäure in ein Gemenge des α- und nons über, und zwar entsteht α-Jonon unter Anwendung einer dünnten, β-Jonon unter Anwendung einer konzentrierteren Säure. Bildung erfolgt, wohl unter intermediärer Wasseranlagerung (vgl. 761), nach dem Schema:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2691; Haarmann und Reimer, 27, Ref. 319, 768 (1894); Tiemann, ibid. **31**, 808, 867, 1736, 2315 98); **32**, 827 (1899); Tiemann und Schmidt, ibid. **33**, 3703 (1900).

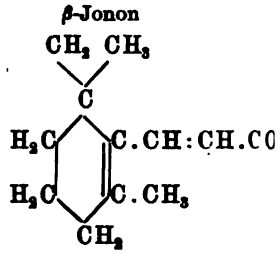
Pseudojonon



α-Jonon



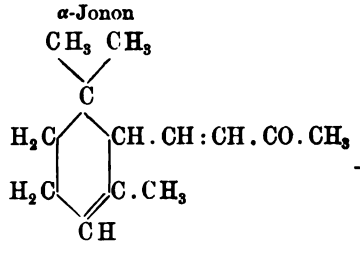
β-Jonon



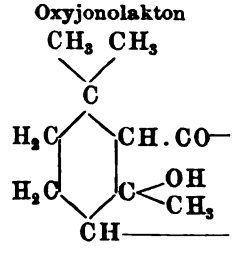
Wie hieraus ersichtlich, unterscheiden sich also die Jon dem Iron nur durch die Stellung der doppelten Bindung in α- und β-Jonon entstehen ferner durch Kondensation voi β-Cyklocitral (S. 760) mit Aceton.

Bei der Oxydation liefert α-Jonon als Endprodukte asymn ββ-Dimethyladipinsäure, woraus weiter asymmetrische αα-D glutarsäure und asymmetrische αα-Dimethylbernsteinsäure ent: β-Jonon geht dagegen in asymmetrische αα-Dimethyladipinsäur welche weiter zu as-αα-Dimethylglutarsäure und as-αα-Dimet steinsäure oxydiert wird. Daraus ergibt sich für die beiden Kö oben angegebene Konstitution[3]). Als Zwischenprodukte tret aliphatische Ketocarbonsäuren, im ersten Falle die Isogeronsä zweiten die Geronsäure, auf (S. 770):

α-Jonon

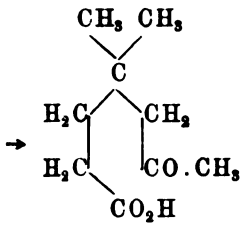


Oxyjonolakton

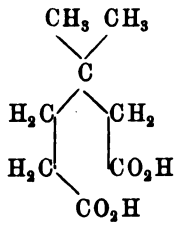


[1]) Tiemann u. Krüger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 26 — [2]) Tiemann, ibid. 31, 872 (1898). — [3]) Vgl. auch Barbier veault, Bull. soc. chim. [3] 15, 1002 (1896).

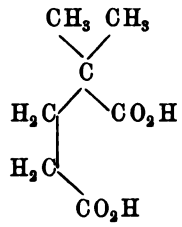
Isogeronsäure



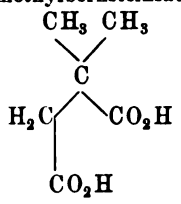
as-$\beta\,\beta$-Dimethyladipinsäure



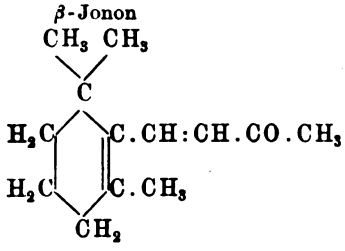
as-Dimethylglutarsäure



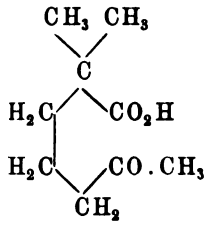
as-Dimethylbernsteinsäure



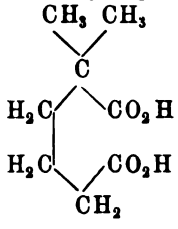
β-Jonon



Geronsäure



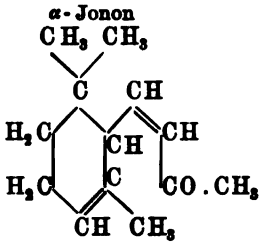
as-$\alpha\,\alpha$-Dimethyladipinsäure



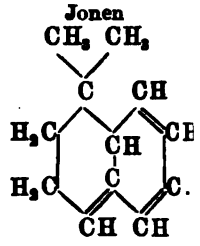
Der Zusammenhang zwischen α-Jonon und Iron geht daraus her-
, daß ersteres unter genau denselben Verhältnissen, wie von Iron
n Iren führt, einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, das Jonen, $C_{13}H_{18}$,
ert, welches unter 10 mm Druck bei 106 bis 107° siedet und das
. Gew. 0,9338 bei 20° zeigt. Es ist mit Iren isomer und liefert,
Chromsäure bzw. Kaliumpermanganat oxydiert, eine Reihe von
bauprodukten, deren letzte Glieder, die Joniregentricarbonsäure und
nethylhomophtalsäure, mit den Endprodukten der Oxydation von
n (S. 817) identisch sind. Der Reihe nach haben Tiemann und
üger[1]) folgende Körper beim Abbau des α-Jonons erhalten:

[1]) Tiemann u. Krüger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2693 (1893).

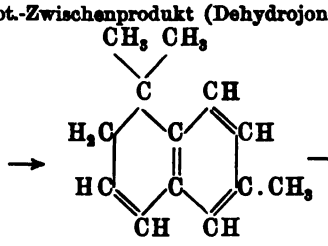
α-Jonon



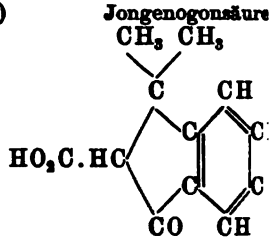
Jonen



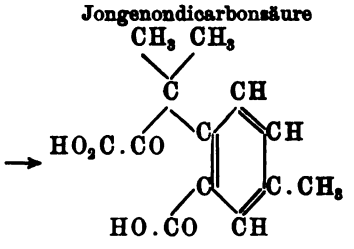
Hypot.-Zwischenprodukt (Dehydrojonen)



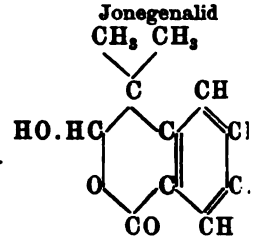
Jongenogonsäure



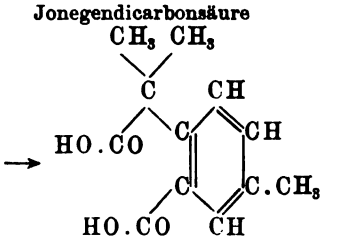
Jongenondicarbonsäure



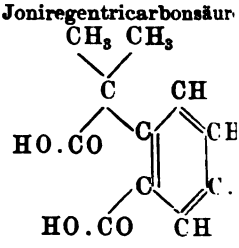
Jonegenalid



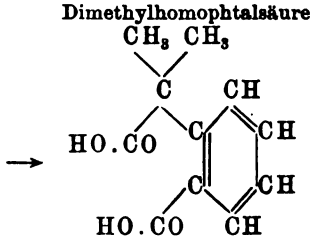
Jonegendicarbonsäure



Joniregentricarbonsäur



Dimethylhomophtalsäure



Bei der erschöpfenden Bromierung des Jonens aus α- un erhielten v. Baeyer und Villiger[1]) Derivate des Naphtalins

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 2432 (1899).

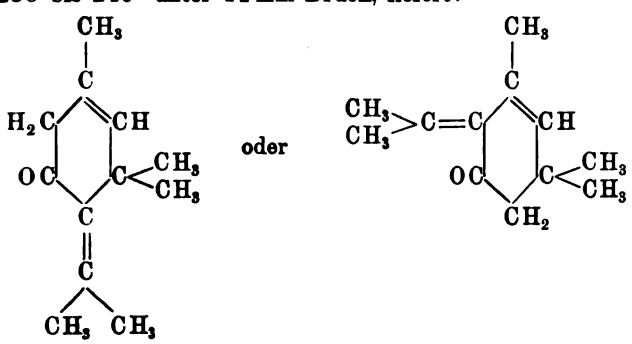
α-Jonon ist ein Öl, welches unter 12 mm Druck bei 127,6° siedet die Dichte 0,9301 bei 20° hat[1]). Es riecht etwas voller und süßer frischen Veilchen, wie die β-Verbindung. Das Oxim, $C_{13}H_{20}$ N, schmilzt bei 89 bis 90°, das Semicarbazon, $C_{13}H_{20}:N.NH.CO.NH_2$, bei 107 bis 108°.

β-Jonon ist ebenfalls ölig und siedet unter 10 mm Druck bei 127 bis 128,5°. Es besitzt bei 20° das Volumgewicht 0,9442. Der Geruch angenehm veilchenartig. Das Oxim des β-Jonons ist ein Öl, das Semicarbazon schmilzt bei 148 bis 149°[2]).

Die Trennung der beiden Jonone wird nach Tiemann durch Kristallisieren der α-Jononbisulfitverbindungen beim Abkühlen erreicht[1]) bewirkte sie durch Aussalzen mit Natriumchlorid, worin Jononnatriumdisulfit völlig unlöslich ist und beim Abkühlen auskristallisiert, während die β-Jononverbindung entweder in Lösung bleibt oder als ölige Schicht, die auch beim Abdampfen keine Kristalle liefert, abgeschieden wird. Sonst enthält die Arbeit von Chuit eine sehr genaue Untersuchung der Derivate der beiden Jonone.

Die Jonone werden fabrikatorisch dargestellt und gehören zu den geschätzten Riechstoffen. Auch Homologe derselben sind erhalten worden[3]).

Das Xyliton, $C_{12}H_{18}O$, wurde von Pinner[4]) ein ungesättigtes Keton bezeichnet, welches in den höher siedenden Anteilen der Phoronkondensation vorkommt. Es ist zuerst von Löwig[5]) und Weidmann[6]) beobachtet und von ihnen Xylitöl genannt worden. Kerp und Böttner[7]), welche das Xyliton näher untersuchten, haben es als cyklische Verbindung angesprochen, der eine von den folgenden Formeln zukäme, während eine Benzylidenverbindung, $C_{19}H_{24}O$, als bewegliches Öl vom Siedep. 230 bis 240° unter 14 mm Druck, liefert:



[1]) Chuit, Chem. Centralbl. 1904, I, 280. — [2]) Tiemann, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 870, 874 (1898); vgl. Chuit, loc. cit. — [3]) Haarmann & Reimer, Chem. Centralbl. 1902, I, 235, 445. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 589 (1882). — [5]) Pogg. Ann. 43, 620 (1838). — [6]) Ibid. 49, 301 (1840); 50, 275 (1840). — [7]) Ann. Chem. Pharm. 299, 203 (1898).

Das Xyliton ist ein schwerflüssiges, gelbes Öl von Geruni welches bei 120 bis 122° (Druck 14 mm) siedet und ein fest carbazon vom Schmelzp. 174 bis 178° liefert. Dagegen ist $C_{12}H_{18}:NOH$, ölig; es siedet bei 162 bis 164° (Druck 14 mm) addiert Brom, aber keinen Bromwasserstoff, und reduzier permanganat. Bei der Oxydation entstehen, neben anderen I Essigsäure und as-Dimethylbernsteinsäure.

6. Aldehyde der Cyklohexadiëngruppe.

Die einzige bisher bekannte Verbindung dieser Reihe is hydrobenzaldehyd, $C_6H_7.CHO$, welches Einhorn und grün[1]) durch Spaltung von Anhydroekgonindibromid, eine des Alkaloides Cocaïn, mit Soda erhielten:

$$CH_3.NC_7H_9Br_2(CO_2H)N + Na_2CO_3 = CH_3.NH_2 + C_6H_8 + 2CO_2 + 2NaBr.$$

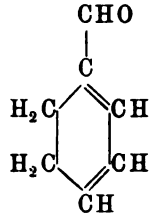
Es scheint auch bei der Einwirkung von Natriumbicarb n-Methyltroponinjodmethylat, welches mit Tropin verwandt is stehen (Ciamician und Silber[2]):

$$C_7H_{10}ON(CH_3)_2J + NaHCO_3 = C_6H_7.CHO + NH(CH_3)_2 + CO_2 + H_2O.$$

Der Dihydrobenzaldehyd ist eine nach Benzaldehyd riechende, die Schleimhäute stark angreifende Flüssigkeit, wel 120 mm Druck bei 121 bis 122° siedet und das spez. Gew. 1, 14,5° besitzt. Er zeigt alle Eigenschaften eines Aldehyds, sich mit Natriumbisulfit und bildet ein Oxim, $C_7H_8:NO$ Schmelzp. 43 bis 44°, sowie ein Phenylhydrazon, $C_7H_8:N_2$ welches bei 127 bis 128° schmilzt. Von Ferricyankalium wi Benzaldehyd:

$$C_6H_7.CHO + O = C_6H_5.CHO + H_2O,$$

von Kaliumpermanganat zu Benzoësäure oxydiert. Frisch Silberoxyd führt ihn in $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäure (S. 825) ü bei dieser Verwandlung eine Umlagerung kaum anzunehmen ist Einhorn dem Dihydrobenzaldehyd die Konstitution einer ∠ bindung:



[1]) Einhorn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 1227 (1887); 26, Einhorn u. Eichengrün, ibid. 23, 2870 (1890). — [2]) Ibid. 29,

. Nach Willstätter[1]) wäre ein unbeständiges Cycloheptadiënon als Zwischenprodukt bei der Spaltung des Ekgonindibromids anzunehmen, woraus dann der Dihydrobenzaldehyd hervorgehen würde.

7. Carbonsäuren der Cyklohexadiënreihe.

a) Einbasische Säuren.

Die einfachsten Glieder dieser Reihe stellen die Dihydrobenzoësäuren, $C_6H_7.CO_2H$, dar, von denen fünf Strukturisomeren zu erwarten sind aber nur eine, die

$\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäure oder Cyklohexadiën-1,3-carbonsäure-1, bekannt ist. Sie entsteht bei der Oxydation des oben genannten Dihydrobenzaldehyds (Einhorn und Eichengrün[2]), sowie durch Einwirkung von Natriumamalgam auf m-Trimethylaminobenzoësäure (Willstätter und Kahn[3]):

$$C_6H_4\begin{cases} N(CH_3)_3 \\ \diagdown\!\diagup O \\ CO \end{cases} + 4H = C_6H_7.CO_2H + N(CH_3)_3.$$

Die Säure kristallisiert beim Ausfrieren der wässerigen Lösung in federartigen Kristallen vom Schmelzp. 94 bis 95°, besitzt einen an Caneel erinnernden Geruch, geht beim stärkeren Erhitzen in Benzoësäure über und reduziert ammoniakalische Silberlösung. Von den Salzen ist das hellgrün gefärbte, in Wasser unlösliche Kupfersalz charakteristisch. Mit Brom verbindet sich die Säure zu einem bei 166° schmelzenden Dibromid, $C_6H_7Br_2.CO_2H$, sowie zu einem Tetrabromid, $C_6H_7Br_4.CO_2H$, welches bei 183° schmilzt.

Das Amid, $C_6H_7.CO.NH_2$, wird durch Behandlung der Säure mit Phosphorpentachlorid und Eintragen des flüssigen Produktes in starken Ammoniak erhalten. Es kristallisiert aus heißem Wasser in feinen, bei 105° schmelzenden Nadeln.

Ein isomeres Dihydrobenzamid, $C_6H_7.CO.NH_2$, erhielt Hutchinson[4]) durch Reduktion einer stets alkalisch gehaltenen wässerig-alkoholischen Benzamidlösung mit Natriumamalgam. Es scheidet sich aus Wasser in silberglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 152 bis 153° ab. Die entsprechende Säure konnte aus dem Amid in reinem Zustande nicht erhalten werden, da sie bei der Hydrolyse stets mit Benzoësäure vermischt ist.

In analoger Weise stellte der genannte Forscher das Dihydro-

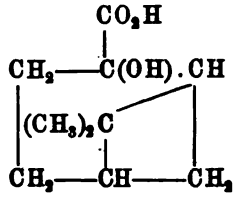
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 1545 (1898). — [2]) Ibid. 23, 2886 (1890); Einhorn, 26, 454 (1893). — [3]) Ibid. 37, 1859 (1904). — [4]) Ibid. 24, 173 (1891).

o-toluylamid, $CH_3 . C_6H_4 . CO . NH_2$, dar. Es schmilzt bis 156°.

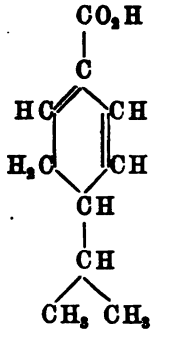
Dihydrocuminsäure oder Isopropyl-4-cyklohexcarbonsäure-1, $C_3H_7 . C_6H_6 . CO_2H$, erhielten v. Baeyer und Vil beim Erhitzen von Nopinsäure mit verdünnter Schwefelsäure Wasserbade:

Nopinsäure



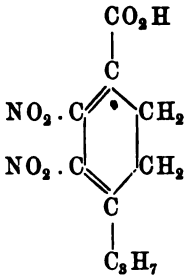
$= H_2O +$

Dihydrocuminsäure



Ob die doppelten Bindungen tatsächlich die angegebenen Ste einnehmen, bleibt unentschieden. Die Dihydrocuminsäure krist aus verdünntem Alkohol in gitterartig verwachsenen, prism Kristallen, welche bei 130 bis 133° schmelzen und unter 14 mm bei 176° unzersetzt sieden. Sie geht bei der Oxydation mit alk Ferricyankaliumlösung in Cuminsäure über.

Als eine Dinitro-5,6-dihydrocuminsäure nachst Konstitution:



faßte Ditmar[2]) eine Verbindung $C_{10}H_{12}N_2O_6$ auf, welche du wirkung von roter, rauchender Salpetersäure auf Kautschuk Die Säure ist amorph und bildet einen Methylester, $C_{11}H_{14}O_6N_2$, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat gebild Letzteres ist ein orangerotes, bei 72° schmelzendes Pulver von sammensetzung $C_{12}H_{14}O_7N_2$.

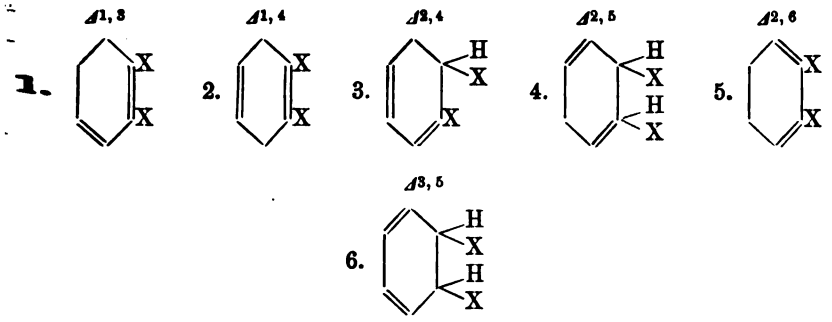
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1926 (1896). — [2]) Monatsh. 25, 464 (1904); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 2430 (1904).

b) Dicarbonsäuren.

Die einfachsten und zugleich theoretisch wichtigsten Glieder dieser Reihe stellen die Dihydrophtalsäuren und Dihydroterephtalsäuren dar, welche von v. Baeyer dargestellt und eingehend untersucht worden sind. In bezug auf ihre Bildung und Konstitution weisen wir auf S. 39 und 45 des theoretischen Teiles hin.

Dihydrophtalsäuren, $C_6H_6(CO_2H)_2$. Von den sechs nach der Theorie möglichen strukturisomeren Säuren dieses Typus (das Carboxyl wird mit X bezeichnet):



sind nur 2., 3., 5. und 6. dargestellt worden. Die Säure 6. kommt außerdem in zwei stereomeren Formen vor, deren Konfiguration auf cis-trans-Isomerie beruht.

Bei der alkalischen Hydrierung von Phtalsäure in der Kälte mit Natriumamalgam, unter gleichzeitiger Einleitung von Kohlendioxyd, entsteht als erstes Produkt die $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure (v. Baeyer und Astie[1]). Dieselbe Säure (Formel 5. oben) erhielt v. Baeyer[2]) später durch Kochen von $\Delta^{2,4}$- und $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure mit Natronlauge. Sie kristallisiert aus heißem Wasser in triklinen Nadeln, welche bei 215° schmelzen, und wird beim längeren Kochen mit konzentrierter Kalilauge zum Teil in die $\Delta^{2,4}$-Säure zurückverwandelt. Durch Hydrierung mit Natriumamalgam in der Wärme wird Δ^{2}- und Δ^{4}-Tetrahydrophtalsäure gebildet. Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht das Anhydrid, $C_6H_6(CO)_2O$, welches große, bei 83 bis 84° schmelzende Tafeln oder Prismen bildet.

$\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure (Formel 3. oben) wird durch Kochen des Dihydrobromids der $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure mit methylalkoholischem Kali, sowie durch Umlagerung der $\Delta^{2,6}$-Säure (siehe oben) erhalten (v. Baeyer[2]). Die über das Anhydrid gereinigte Säure ist in Wasser viel leichter löslich wie die $\Delta^{2,6}$-Säure und kristallisiert daraus in

[1]) Ann. Chem. Pharm. 258, 188 (1898). — [2]) Ibid. 269, 199 (1892).

kurzen, bei 178 bis 179° schmelzenden Prismen. Beim Aufko Acetanhydrid geben die Säure und ihr Anhydrid das Anhy $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure. Natriumamalgam führt die $\Delta^{2,4}$-Säure in Tetrahydrophtalsäure über.

Die Bildung des Anhydrids, $C_6H_6(CO)_2O$, der $\Delta^{3,4}$- phtalsäure, welches bei 102 bis 104° schmilzt, erfolgt schon bei mit Acetanhydrid in der Kälte.

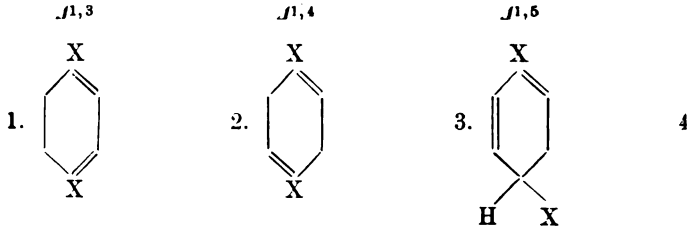
$\Delta^{1,4}$-Dihydrophtalsäure (nach der obigen Formel 2. tiert) wird aus ihrem bei 134 bis 135° schmelzenden An $C_6H_6(CO)_2O$, dessen Bildung aus der $\Delta^{2,4}$-Säure oben angegebe bei der Hydrolyse erhalten. Sie bildet große, bei 153° sch Kristalle und geht beim kurzen Kochen mit Natronlauge in menge von $\Delta^{2,4}$- und $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure über. Die Bildung hydrides erfolgt leicht beim Schmelzen der Säure und so Kochen derselben mit Wasser (v. Baeyer[1]).

$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure (Formel 6. oben). Die P nimmt, bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Gegen Essigsäure unter Eiskühlung, zwei Atome Wasserstoff auf, unte der trans-Modifikation dieser Säure. Sie kristallisiert au in langen flachen Prismen, welche bei 210° schmelzen, und Aufkochen mit Natronlauge glatt in die $\Delta^{2,6}$-Säure verwand Dihydrobromid liefert mit Natriumamalgam Hexahydro (v. Baeyer[2]).

Die cis-Modifikation entsteht beim längeren Kochen Säure mit Essigsäureanhydrid und Erwärmen des Produktes m Die Säure wird über das Bleisalz gereinigt und scheidet sich in großen Prismen aus, welche bei 173 bis 175° schmelzen. S sich chemisch wie die trans-Modifikation (v. Baeyer).

Das Anhydrid, $C_6H_6(CO)_2O$, welches beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht, schmilzt bei 99 bis 100°.

Von den **Dihydroterephtalsäuren**, $C_6H_6(CO_2H)_2$, sind vier Strukturisomeren möglich, die sämtlich bekannt sind:



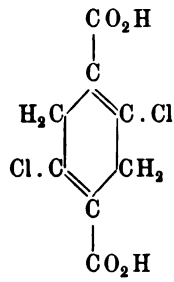
Außerdem kommt die $\Delta^{2,5}$-Säure in zwei stereomeren tionen vor.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 269, 204 (1892). — [2]) Ibid. 269, 189

$\Delta^{1,2}$-Dihydroterephtalsäure (Formel 1.) ist durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus der $\alpha\alpha$-Dibromhexahydroterephtalsäure sowie aus Dibromid der Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure erhalten worden[1]). Sie wird aus heißem Wasser in mikroskopischen Kristallen erhalten, die erst in 19000 Tln. kalten Wassers löslich sind. Die Säure wird beim Kochen mit Natronlauge in die $\Delta^{1,4}$-Säure verwandelt und geht mit Natriumamalgam oder Zinkstaub und Eisessig in cis- und cis-trans-Tetrahydroterephtalsäure über. Der Dimethylester, $C_6H_6(CO_2CH_3)_2$, schmilzt bei 85°, der Diphenylester, $C_6H_6(CO_2C_6H_5)_2$, bei 175°.

$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure (Formel 2. oben) ist das erste Einwirkungsprodukt von Natriumamalgam auf die Terephtalsäure in der Wärme und wird über den bei 130° schmelzenden Dimethylester, $C_6H_6(CO_2CH_3)_2$, gereinigt. Sie bildet aus heißen Lösungen feine Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich sind (1 : 17000) und ohne zu schmelzen sublimieren. Außerdem entsteht die $\Delta^{1,4}$-Säure wie den anderen isomeren Säuren beim Kochen mit Natronlauge. In der Kälte wird es zum Teil zu Δ^{2}-Tetrahydro-, in der Wärme vollständig zu Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure reduziert. Der Diphenylester, $C_6H_6(CO_2C_6H_5)_2$, zeigt den Schmelzp. 191° (v. Baeyer, Herb[2]).

Ein Substitutionsprodukt ist die Dichlor-2,5-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephtalsäure:



welche neben p-Dioxyterephtalsäure bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinylobernsteinsäureester bei 100° entsteht[3]). Sie schmilzt, aus heißem, sehr verdünntem Alkohol kristallisiert, bei 272 bis 275° unter Zersetzung und bräunt sich vorher bei etwa 210°. Mit Natriumamalgam entsteht $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure neben Salicylsäure. Der Dimethylester, $C_6H_4Cl_2(CO_2CH_3)_2$, kristallisiert in Tafelchen und schmilzt bei 109 bis 110°.

---

[1]) v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **251**, 302 (1889); Herb, ibid. **258**, 23 (1890). — [2]) Vgl. Stollé, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 392 (1900). — [3]) Levy und Andreocci, ibid. **21**, 1464 (1888); Levy und Curchod, ibid. **22**, 2106 (1889).

$\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure (Formel 3.), das erste Umwan produkt der sehr labilen $\Delta^{2,5}$-Säure, entsteht beim Kochen d mit Wasser und bildet aus heißem Wasser rhomboëderartige K die unter Zersetzung schmelzen. Natronlauge führt sie, in de langsam, beim Kochen sofort in die $\Delta^{1,4}$-Säure über. Natriuma reduziert sie in der Kälte zu Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure. D methylester wird an der Luft rasch verharzt.

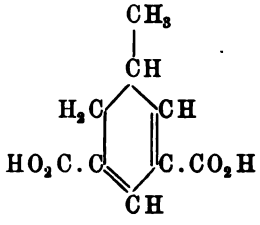
$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure, deren Konstitution a Formel 4. oben hervorgeht, kommt in zwei geometrischen is Formen vor, welche gleichzeitig bei der Einwirkung von N amalgam und Kohlendioxyd auf die teilweise gefrorene Lösu Terephtalsäure entsteht. Aus der fortwährend fast auf dem (punkte gehaltenen Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure die trans während die cis-Säure in der Lösung bleibt und mit Äther aufgen werden kann (v. Baeyer, Herb).

Die trans-Säure kristallisiert aus Essigester in Prismen, in 310 Tln. kalten Wassers löslich sind. Der Diphenylester, $(CO_2C_6H_5)_2$, schmilzt bei 146°.

Die cis-Säure ist in etwa 10 Tln. kalten Wassers löslich, a leicht in heißem, und kristallisiert aus Wasser in großen Tafel Äther in Blättern. Der Dimethylester, $C_6H_6(CO_2CH_3)_2$, sc bei 77°.

Die $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure wird beim Kochen mit Wasser in die Säure, mit Natronlauge in die $\Delta^{1,4}$-Säure übergeführt. Sie nimmt vier Atome Brom auf, wird aber von Natriumamalgam nicht hydriert.

Ein Derivat der Isophtalsäure ist die Dihydrouvitins $CH_3.C_6H_5(CO_2H)_2$, von der Konstitution



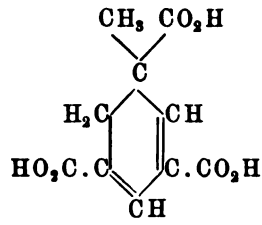
Sie wurde von Wolff und Heip[1]) durch Kohlendioxydabspaltun der Methyldihydrotrimesinsäure (siehe unten) erhalten und bild heißem Wasser kleine Prismen, welche bei 235 bis 236° schm

[1]) Ann. Chem. Pharm. 305, 125 (1899); vgl. Fink, ibid. 122 (1862).

m Natriumamalgam wird sie zu einer Tetrahydrouvitinsäure (S. 775) duziert.

c) Tri- und Polycarbonsäuren.

Methyldihydrotrimesinsäure, $CH_3.C_6H_4(CO_2H)_3$, von der utmaßlichen Konstitution einer $\Delta^{2,4}$-Säure:



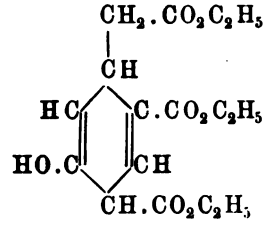
tsteht neben Oxalsäure durch Erhitzen von Brenztraubensäure mit tronlauge (Wolff und Heip[1]):

$$4\,C_3H_4O_3 = C_{10}H_{10}O_6 + C_2H_2O_4 + 2\,H_2O.$$

Die Säure ist ein sandiges Pulver, welches 1 Mol. Kristallwasser thält. Die bei 100° getrocknete Substanz zersetzt sich bei 195° ter Kohlendioxydentwickelung und Bildung unter anderen von Methylhydrouvitinsäure (siehe oben). Die Abspaltung des einen Carboxyls ndet auch sonst sehr leicht statt, wie beim Kochen mit Barytwasser d sogar durch heißes Wasser bei 90 bis 92°. Die Säure addiert n Brom, wird aber von Natriumamalgam zu Methyltetrahydrotrimesinsäure hydriert.

Der Trimethylester, $CH_3.C_6H_4(CO_2CH_3)_3$, kristallisiert aus ther in kleinen Blättchen vom Schmelzp. 76°.

Durch Einwirkung von trocknem Natriumäthylat auf Glutaconureester erhielten v. Pechmann, Bauer und Obermüller[2]) den riäthylester einer Dihydrooxyphenylessigdicarbonsäure bzw. ssen tautomere Ketoform, welchem vorläufig die folgende Konstitution geben wurde:



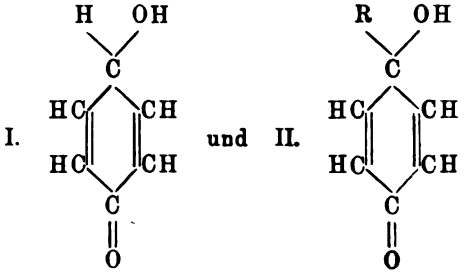
r Ester schmilzt bei 82°.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **305**, 125 (1899); vgl. Fink, ibid. **122**, 182 (1862).
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2113 (1904).

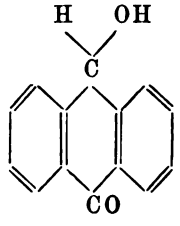
Durch Hydrierung von Diamidopyromellitsäureäthylester en nach Nef[1]) der Dihydrodiamidopyromellitsäureäthyle $C_6H_2(NH_2)_2(CO_2C_2H_5)_4$, welcher bei 212° schmilzt. Ferner erhie genannte Forscher durch Behandlung von Diacetyl- und Dibe dioxypyromellitsäuremethylester mit Zinkstaub und Salzsäure di sprechenden Dihydroester, von denen das Diacetylderivat, C .CO.$CH_3)_2(CO_2CH_3)_4$, bei 173°, das Dibenzoylderivat, $C_6H_2($.$C_6H_5)_2(CO_2CH_3)_4$, bei 135° schmilzt.

Anhang: Die Chinolverbindungen.

Als Chinole[2]) wird eine Reihe von Cyklohexadiën-2,5 si leitender Verbindungen bezeichnet, welche 1,4-Ketonalkohole na Typen



zusammengesetzt sind. Die mit dem Hydrochinon und seinen logen isomeren Körper der Formel I, die sekundären Chinol unbeständig und lagern sich in erstere um; in der Kombinati Hexadiënkernes mit zwei Benzolkernen, wie sie in dem längst bek Oxanthranol von Gräbe und Liebermann[3]):



vorliegt, ist die Gruppierung, wenn auch unbeständig, existenzfi

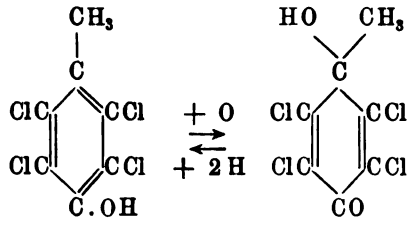
Dagegen ist in der letzten Zeit durch die Arbeiten von Z Auwers und Bamberger eine Reihe tertiärer Chinole b

---

[1]) Nef, Chem. Centralbl. 1890, II, 234, 235. — [2]) Bamberge d. deutsch. chem. Ges. 33, 3600 (1900). — [3]) Ann. Chem. Pharm. 1 (1871); Liebermann, ibid. 212, 65 (1882).

worden, die nach der Formel II., worin R ein Alkyl bzw. ein aryl-substituiertes Alkyl darstellt, zusammengesetzt sind.

Den ersten Repräsentanten der tertiären einkernigen Chinole verdanken wir Zincke[1]), welcher im Jahre 1895 fand, daß Tetrachlor-kresol bei der Oxydation mit Salpetersäure ein Atom Sauerstoff aufnimmt, unter Bildung eines Körpers, welchem folgende Konstitution zugesprochen wurde:



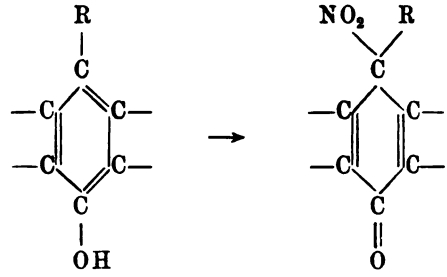
er alkaliunlöslich und durch Reduktion in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelbar ist. Diese von Anfang an wahrscheinliche Annahme hat sich bei den zahlreichen weiteren Arbeiten des genannten Forschers[2]), sowie durch die eingehenden Untersuchungen von Auwers und seinen Schülern[3]) als richtig herausgestellt. Zur Klärung der Ansichten haben besonders die Arbeiten Bambergers[4]), welcher unter Anderen die Darstellung nichtsubstituierter Chinole nach neuen Methoden entdeckte, sehr wesentlich beigetragen.

Für die Chinole sind folgende Darstellungsmethoden zurzeit bekannt:

1. Wie Zincke schon in seiner ersten Arbeit voraussetzte, lassen sich alle p-alkylierten Phenole durch geeignete Oxydation in Chinole überführen, wie oben bei dem Tetrachlor-p-kresol gezeigt wurde. Unter Anwendung von Salpetersäure bzw. Stickstoffdioxyd tritt hierbei häufig als erstes Produkt ein Nitroderivat auf [Auwers[5]) und Zincke[6])] nach dem Schema:

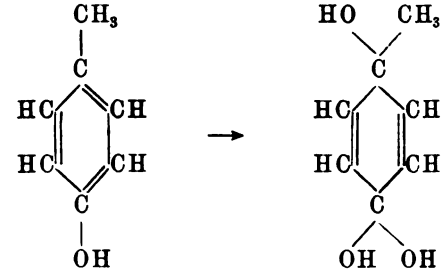
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 3121 (1895); Journ. prakt. Chem. [2] **56**, 157 (1897). — [2]) Ibid. **58**, 441 (1898); **59**, 228 (1899); **61**, 561 (1900); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 253 (1901); Ann. Chem. Pharm. **320**, 145, **179**, 199, 220 (1901); **322**, 220 (1902); **325**, 19, 44, 67 (1902); **328**, 261 (1903); **329**, 1 (1903); **330**, 61 (1903); **334**, 367; **335**, 157 (1904); **338**, 236 (1905). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 755 (1897); **32**, 17, 2978, 2987, 3005, 3016, 3034, 3297, 3309, 3440, 3454, 3466 (1899); **34**, 4256, 4267, 4283 (1901); **35**, 124, 131, 425, 443, 455, 465, 4207 (1902); **36**, 1861, 1878, 3902 (1903); **38**, 1693, 1697 (1905); Ann. Chem. Pharm. **302**, 76, 99, 107, 131, 153 (1898); **334**, 264 (1904). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3600; **35**, 3886 (1902); **36**, 1625, 2028 (1903). — [5]) Ibid. **17**, 2979 (1884); **18**, 2658 (1885); **29**, 1105 (1896); **30**, 755 (1897); **35**, 453, 455 (1902); Ann. Chem. Pharm. **302**, 153 (1898). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 3121 (1885); **34**, 253 (1901); Journ. prakt. Chem. [2] **56**, 157 (1897).



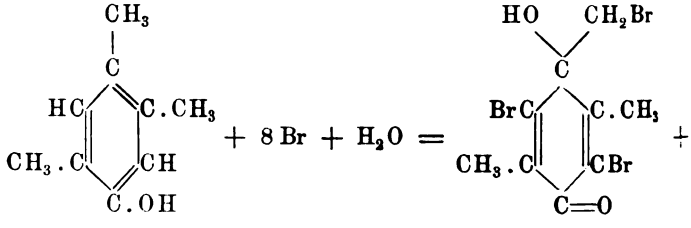
Diese Verbindungen werden, wie Auwers fand, beim Erhitzen fr oder in indifferenten Lösungsmitteln in Chinole verwandelt unc daher entweder Ester der salpetrigen Säure oder Nitroketone.

Als weiteres Oxydationsmittel läßt sich nach Bamberger[1]) monopersäure (Caros Reagens) anwenden, welche die p-alky Phenole, unter Anlagerung der Elemente des Hydroperoxyds, in (verwandelt, z. B.:



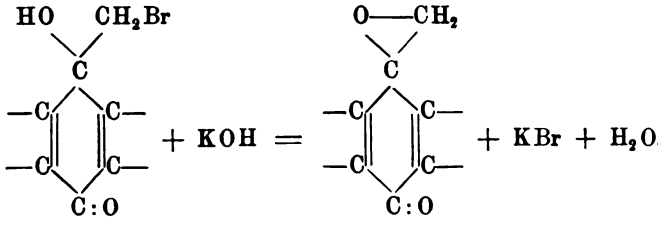
Doch ist die Ausbeute nach letzterem Verfahren gering, wesh keine präparative Bedeutung hat.

Auch Brom ist zur Verwandlung von p-Kresol und I logen in Verbindungen des Chinoltypus anwendbar, doch ent hierbei in der Alkylgruppe bromierte Chinole. Einen Körper Konstitution stellte Auwers[2]) zuerst dar, durch Einwirkung voi in Gegenwart von Eisessig auf Pseudocumenol, wobei folgender entstand:

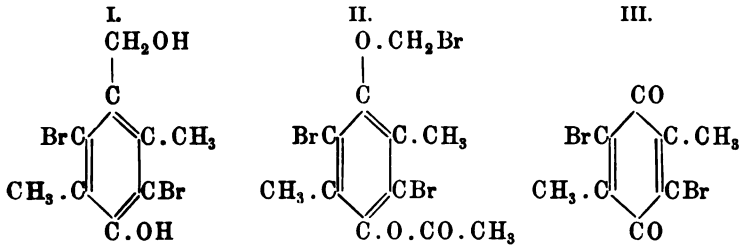


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2028 (1903). — [2]) Ibid. 2 (1895); **30**, 755 (1897); **32**, 3440 (1899); **35**, 425 (1902); Ann. Chem. **302**, 76 (1898).

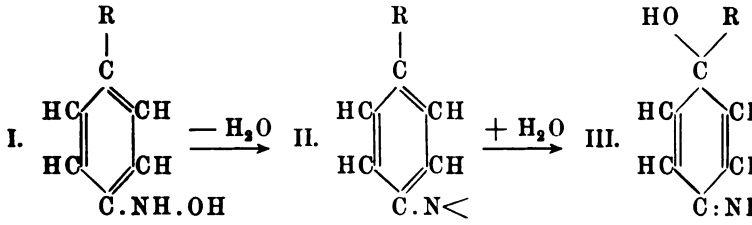
Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali werden aus diesen Pseudobromiden nach folgendem Schema eigenartige Oxyde gewonnen (Zincke):



welche sehr reaktionsfähig sind. Aus dem obigen Oxyd entsteht durch nascierenden Wasserstoff glatt Dibrompseudocumylalkohol (I.), und Acetylbromid liefert ein Additionsprodukt II, welches mit Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure in Dibrom-p-xylochinon (III.) übergeht (Auwers und Siegel[1]):



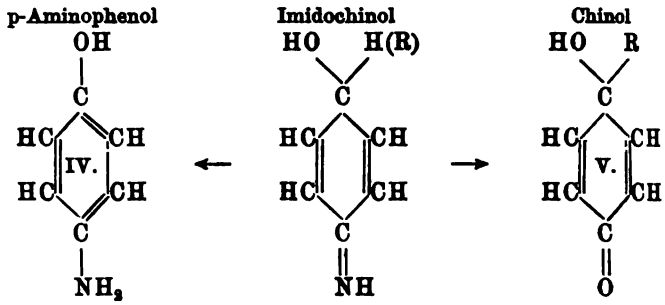
2. Nach Bamberger[2]) wirkt alkoholische Schwefelsäure auf p-alkylierte Hydroxylamine des Benzoltypus (I.) unter Bildung von Chinolen ein. Unter Wasserabspaltung entsteht intermediär ein Arylimid (II.), welches die Elemente des Wassers wieder addiert; das Produkt ist ein Imidochinol (III.):



Die leicht veränderlichen Imidochinole (III.) erleiden dann unter der Einwirkung von Wasserstoffionen (verdünnte Schwefelsäure) zweierlei Arten von Zustandsänderung. Sie lagern sich entweder a) in die isomeren p-Amidophenole (IV.) um, oder sie werden b) hydrolytisch in Ammoniak und Chinole (V.) zerlegt:

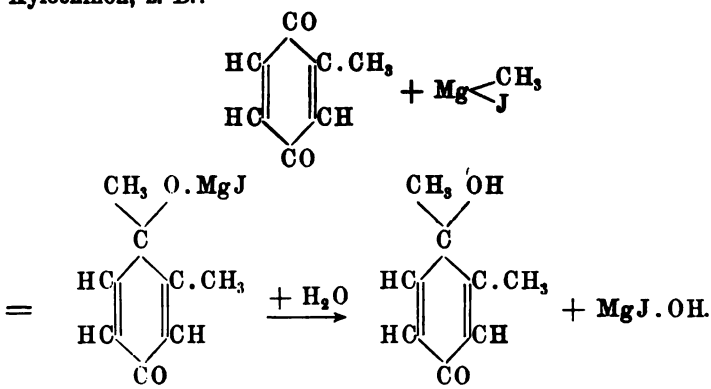
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 425 (1902). — [2]) Ibid. 33, 3600 (1900).



Die nach a) stattfindende Umlagerung tritt besonders bei den p-alkylierten Imidochinolen, die nach b) verlaufende Reaktion be p-alkylierten ein; außerdem sind Nebenreaktionen, von denen unte Rede sein soll, beobachtet worden.

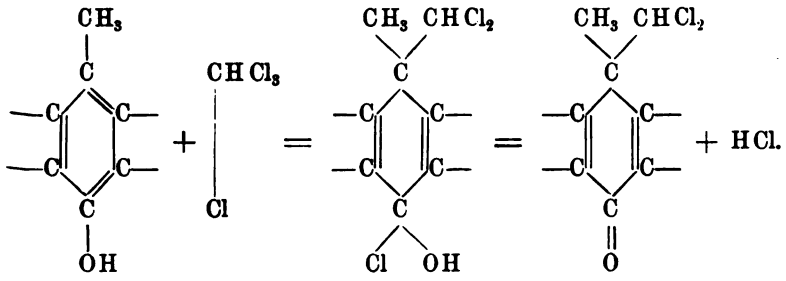
8. Nach Bamberger und Blangley[1]) erfolgt die Bildung Chinolen unter Anwendung der Grignardschen Reaktion durch wirkung von Alkylmagnesiumjodiden auf Chinone. Dabei rea das Benzochinon nicht, wohl aber seine Homologen, wie Toluchinon p-Xylochinon, z. B.:



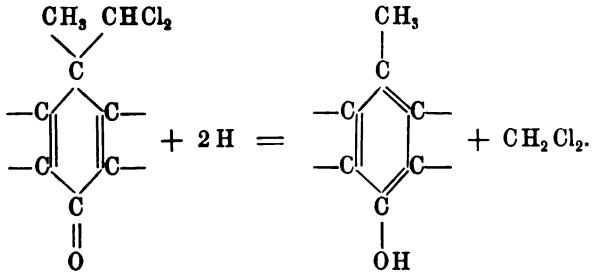
Anhangsweise sei hier auf eine von Auwers[2]) entdeckte Real hingewiesen, die indes nicht zu Chinolen, sondern zu p-dialkyli Hexadiënketonen führt. Werden nämlich p-alkylierte Phenol Gegenwart von Alkalien mit Chloroform oder Bromoform behandel entstehen dichlor- bzw. dibromsubstituierte Ketone der genan Gattung. Offenbar ist dieser Reaktionsverlauf, wie auch die Bil der Chinole nach dem Verfahren 1. oben, durch die eigentüml Fähigkeit p-alkylierter Phenole bedingt, mit besond Leichtigkeit Anlagerungsprodukte zu liefern; er wurde Auwers in folgender Weise formuliert:

---

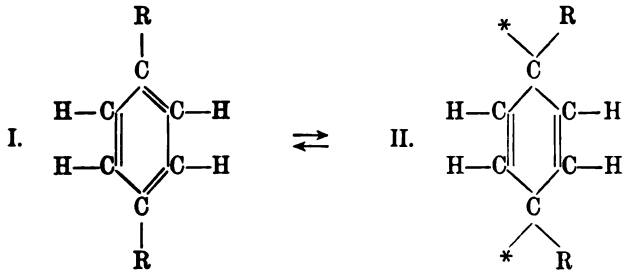
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 1626 (1903). — [2]) Ibid. 17, (1884); 18, 2658 (1885); 35, 465, 4207 (1902); 38, 1693, 1697 (1905).



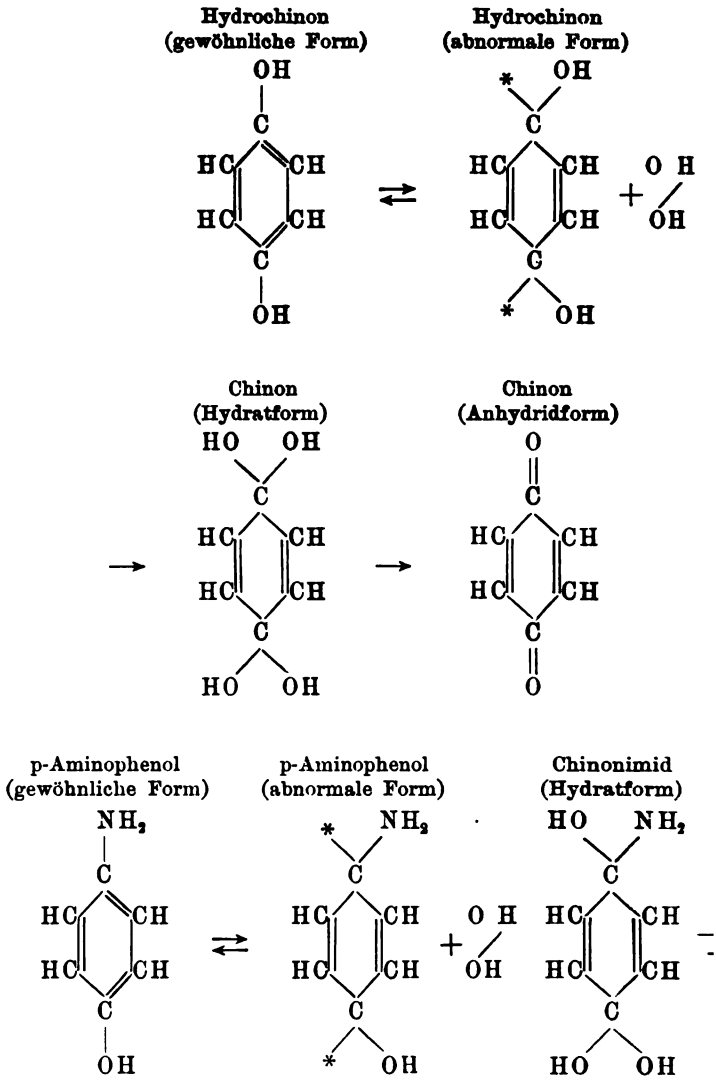
Die erhaltenen Verbindungen sind in manchem den Chinolen ähnlich. Wie letztere durch Reduktion in Phenole übergehen, tritt bei ersteren schon durch die Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure Abspaltung des hinzuaddierten Restes $-CHCl_2$ ein; es wird also unter Lösung einer Kohlenstoffbindung das ursprüngliche Phenol zurückgebildet:



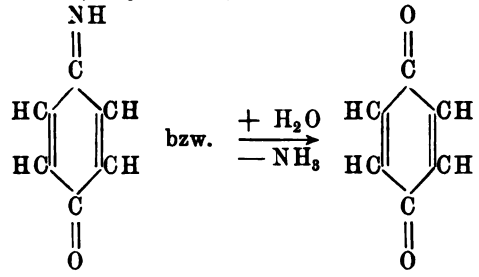
Die Entstehung der Chinole ist der bei der Farbstoffbildung (S. 313) häufig beobachteten Umlagerung der Benzolverbindungen in Körpern vom Typus des Cyklohexadiëns-1,4 völlig analog und beruht auf der Neigung des Benzolkernes, die alicyklische p-chinoïde Gestalt anzunehmen. Bei gewissen in p-Stellung vorfindlichen Gruppen werden wohl die Schwingungen der sechs Kohlenstoffatome in der Weise abnormal beeinflußt, daß die Valenzrichtungen des Benzolkernes (I.) momentan die ungewöhnliche Gruppierung II. mit zwei ungesättigten Valenzen * einnehmen; besonders scheint der gelöste Zustand zu einer derartigen Auflockerung des Benzolsystems prädisponieren:



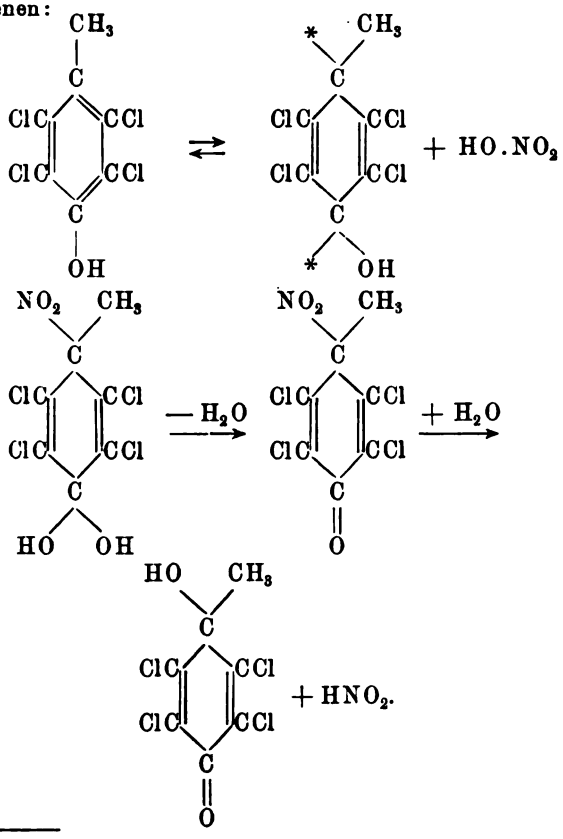
Dadurch ist die Möglichkeit für eine Anlagerung fremder Ato schaffen, und es findet, besonders wenn ionisierbare Körper z sind, eine Addition an die ungesättigten Valenzen statt. Wenn die anlagerungsfähigen Gruppen mit den p-ständigen Radik oder, wie häufiger der Fall, mit einem derselben in Reaktion können, so resultiert durch eine sekundäre Reaktion ein chinoïdes hexadiënderivat. Die Bildung des Chinons aus dem Hydrochinc aus p-Amidophenol mag als typisches Beispiel vorgeführt werde



Chinonimid (Anhydridform) Chinon

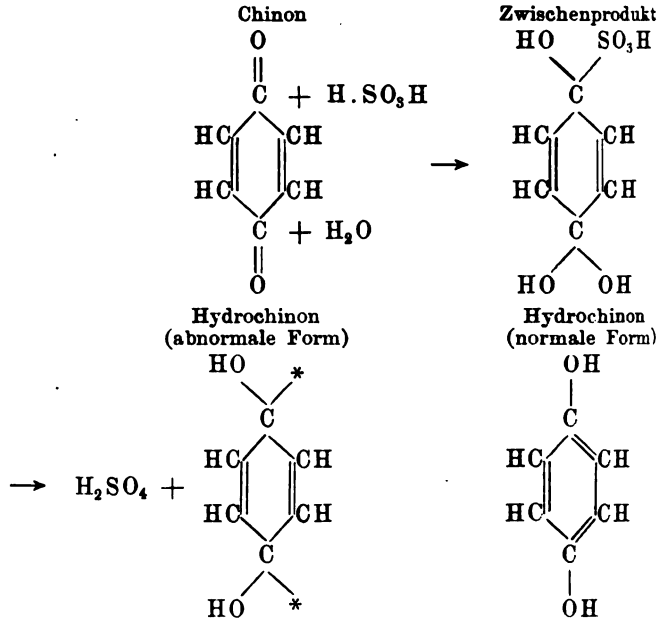


hnlicher Weise läßt sich die Bildung der Chinole erklären. ffassung wird durch die Existenz von Chinolhydraten (vgl. owie durch die Isolierbarkeit der als Zwischenprodukte ent- Nitroverbindungen gestützt, welche bei der Bildung der nter Anwendung von Salpetersäure auftreten. Als Beispiel von Zincke[1]) beobachtete Umwandlung des Tetrachlor- dienen:

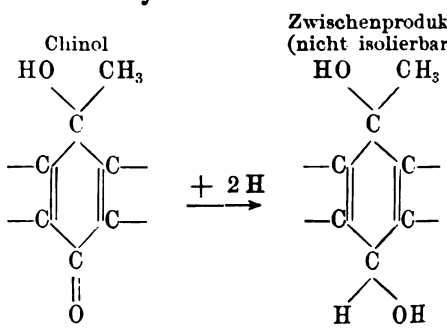


r. d. deutsch. chem. Ges. 34, 254 (1901).

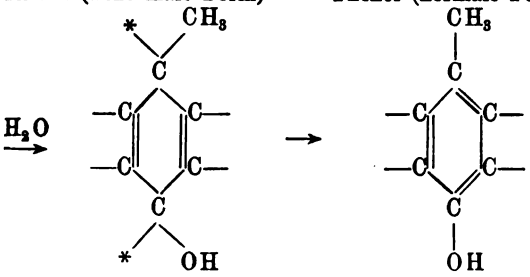
Wie nun gewisse parastständige Substituenten den Benzolke einer chinoïden Umlagerung prädisponieren, so findet umgekehrt Rückverwandlung der chinoïden Körper in echte Benzolverbindt in Gegenwart von gewissen Ionen bzw. Substanzen leicht statt sei hier z. B. die Verwandlung des Chinons in Hydrochinon schweflige Säure formuliert:



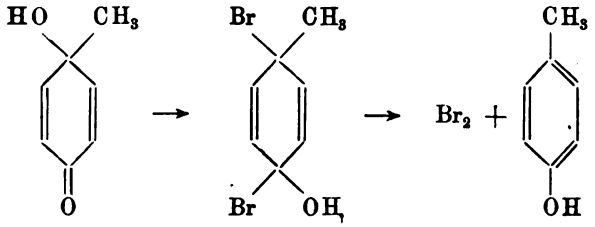
Auch die Chinole sind in ähnlicher Weise in Benzolverbindungen l überführbar, was allem Anschein nach auf die große Additionsfähi der p-ständigen Ketongruppe zurückzuführen ist. Durch nasciere Wasserstoff (schweflige Säure, Zinkstaub und Essigsäure, Ferrohydr wurden sie in p-alkylierte Phenole zurückverwandelt; wir benu unten eine Formulierung, welche mutatis mutandis auch für die wandlung des Chinons in Hydrochinon anwendbar ist:



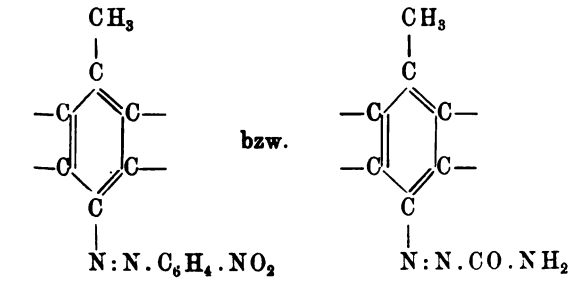
Phenol (abnormale Form) Phenol (normale Form)



romwasserstoff und Phosphorpentabromid bewirken die Umg, woraus hervorgeht, daß es sich um eine Reduktion in gewöhninne nicht handelt. Die Wirkung der beiden Reagentien könnte n gemeinsamen Typus zurückgeführt werden, wenn man andaß die Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt und ein Bromoffmolekül an die Ketogruppe hinzuaddiert wird:

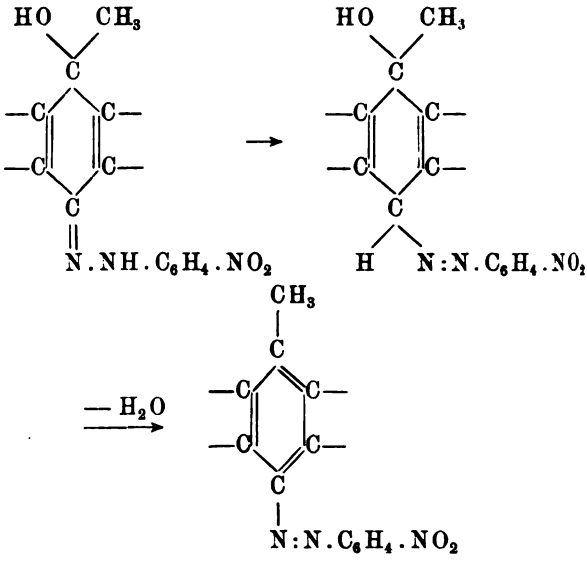


Alkoholnatur der Chinole wird durch die Bildung von Estern igsäure und Benzoësäure) angezeigt. Die Chinole besitzen zuhwach saure Natur, da sie in Alkalien leichter als in Wasser nd und sich durch Säuren aus den alkalischen Lösungen aussen. Als Ketone reagieren sie nur dann, wenn die beiden zur ppe orthoständigen Wasserstoffatome nicht substituiert sind, ır sowohl mit p-Nitrophenylhydrazin und Semicarbazid. Die e sind aber keine Hydrazone bzw. Semicarbazone, sondern entin Molekül Wasser weniger und stellen aromatische Azokörper mberger [1]), von den Typen:

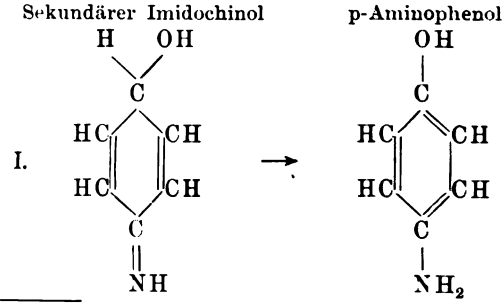


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3621 (1900); **35**, 1424 (1902).

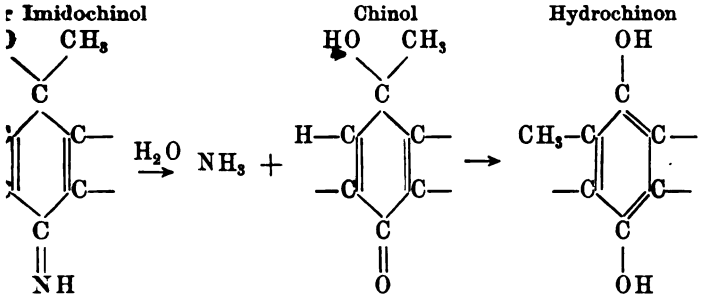
Auch hier tritt also die Tendenz zur Bildung von echten Be verbindungen hervor. Die Umwandlung des primär entstand normalen Chinol-p-nitrophenylhydrazons läßt sich in folgender V veranschaulichen:



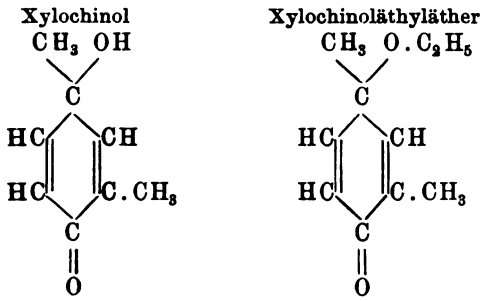
Auf dieselbe Ursache läßt sich auch die eingangs (S. 83 wähnte, durch Schwefelsäure bewirkte Umlagerung der Arylhyd amine in p-Aminophenole, welche nach **Bamberger**[1]) auf interme Bildung von unbeständigen Imidochinolen (Formelschema I.) b zurückführen. Bei den Imidochinolen mit tertiärer Alkoholgrupp dagegen die Reaktion in anderer Richtung. Es wird nämlich ein Benzolsystem bei der Einwirkung von Wasserstoffionen (verd Schwefelsäure) in der Weise zurückgebildet, daß die Alkylgrup der Art einer Pinakolinumlagerung, in die benachbarte o-St wandert; als hauptsächliches Endprodukt tritt ein Hydrochino (Formelschema II.):



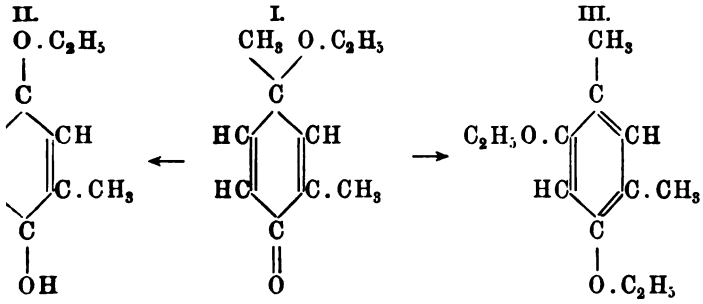
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3600 (1900).



Neigung zur Rückbildung der echten Benzolderivate ist in alle so stark ausgeprägt, daß die zum Carbonyl in p-Stellung he Methylgruppe ihren Platz verläßt und das o-ständige Wasser- verdrängt, welches nun zur Hydrierung des Ketoradikals ver- wird. Dieselbe Tendenz betätigt sich auch dann, wenn man ole der Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure überläßt. findet wohl eine Ätherbildung statt, z. B.:



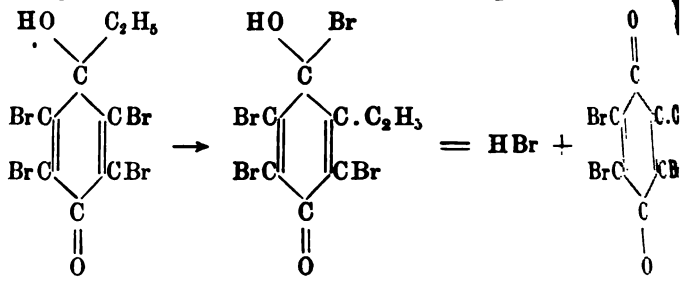
n verwandelt sich der Äther (I.) in ein Gemisch von mono- en Hydrochinonen (II.) und diäthylierten Resorcinen (III.) um, a Falle unter Wanderung der Methylgruppe, im zweiten unter ung der Äthoxylgruppe nach der o-Stellung hin (Bamberger):



Zincke[1]) fand, wird in einigen Fällen, wie z. B. beim Tetra- ylchinol, sogar ein Halogenatom durch die p-ständige Alkyl-

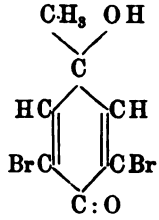
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 255 (1901).

gruppe verdrängt. Bei der Einwirkung von konzentrierter Sal säure geht nämlich ersteres in Tribromäthyl-p-chinon über:



Unter den einzelnen Chinolen seien nur folgende erwäh ihrer Bezeichnung beginnt die Numerierung an dem Ketokoh atom.

Von dem bisher unbekannten **Methyl-4-chinol** leitet Dibrom-2,6-methyl-4-chinol



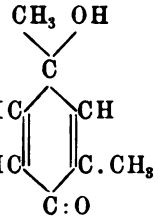
ab, welches Auwers[1]) durch Einwirkung von Salpetersäu Gew. 1,4) auf o, o-Dibrom-p-kresol darstellte. Dabei wird zuers 62 bis 65° schmelzende Nitro-4-chinol (vgl. S. 833), $C_6H_2Br_2$ $.NO_2$, gebildet, welches beim Erhitzen mit Eisessig den Chin liefert. Letzteres scheidet sich aus Eisessig in diamantgl Prismen ab, welche bei 134,5° schmelzen.

Tetrabrom-2,3,5,6-methyl-4-chinol, $C_6Br_4O(CH_3)$.(steht durch Kochen von Tetrabrom-p-kresol mit Salpetersäure (sp 1,35 bis 1,36) und bildet aus verdünnter Essigsäure schwach g Blätter, welche bei 205° schmelzen. Das Acetylderivat, C_6Br_4($.O.C_2H_3O$, kristallisiert in weißen, bei 175 bis 176° schme Nadeln (Zincke[2]).

Dimethyl-2,4-chinol, $C_6H_3O(CH_3)_2.OH$, stellten Bam und Brady[3]) durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäu : 350) auf m-Xylylhydroxylamin unter Abschluß von Luft bei bis 25° dar. Der aus kochendem Wasser in farblosen, glä

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 455 (1902). — [2]) Ibid. (1901). — [3]) Ibid. **33**, 3647 (1900).

kristallisierende Körper stellt das Hydrat des Chinols, + H_2O, dar und schmilzt bei 53 bis 54°. Es verliert, besonders im Vakuum, sein Wasser und geht in das freie Chinol



Letzteres kristallisiert aus Ligroin in glasglänzenden, bei 73° schmelzenden farblosen Prismen, welche in kalter Natronlauge ziemlich löslich und schon bei 100° merklich flüchtig sind. Eisenchlorid entfärbt in der wässerigen Lösung nach kurzem Kochen den Geruch des Xylochinon. Die Lösung des Chinols in Soda wird von Kaliumpermanganat sofort entfärbt. Das Benzoylderivat, $C_6H_3O(CH_3)_2.O.C_6H_5$, schmilzt bei 73°. Mit p-Nitrophenylhydrazin liefert das Dimethylchinol eine Azoverbindung (vgl. S. 841), $C_6H_3(CH_3)_2.N:N.C_6H_4.NO_2$, welche dunkelorangerote Nadeln vom Schmelzp. 127° bildet. Das isomere Dimethyl-3,4-chinol, $C_6H_3O(CH_3)_2OH$, erhielten Auwers und Blangley[1]) durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Toluchinon (S. 836). Sein mit p-Nitrophenylhydrazin entstehendes Azoderivat, $(CH_3)_2C_6H_3.N:N.C_6H_4.NO_2$, bildet hellrote Nadeln vom Schmelzp. 135,5°.

Tribrom-3,5,6-dimethyl-2,4-chinol, $C_6Br_3O(CH_3)_2.OH$, aus Tribrom-m-xylenol mit Salpetersäure erhalten, schmilzt bei 176°, die Acetylverbindung desselben bei 129° (Zincke[2]).

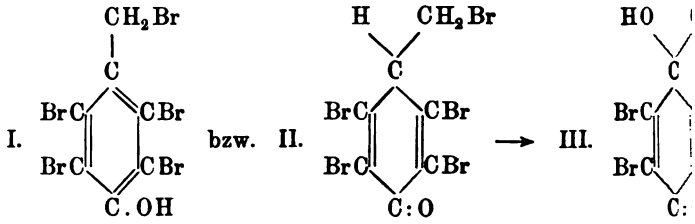
Tetrabrom-2,3,5,6-äthyl-4-chinol (vgl. S. 844), $C_6Br_4O(C_2H_5)$. entsteht beim Kochen des Tetrabromäthylphenols mit Salpeter- (1:3). Es kristallisiert aus Benzin-Benzol in Nadeln vom Schmelzp. 140° und wird von Natronlauge in ein Natronsalz verwandelt, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 124° (Zincke).

Trimethyl-2,4,6-chinol oder Mesitylchinol, $C_6H_2O(CH_3)_3$. wird von Mesitylhydroxylamin durch verdünnte Schwefelsäure sogar bei der Einwirkung von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gebildet (Bamberger und Rising[3]). Es schmilzt bei 46° und gleicht den niederen Homologen. Die Benzoylverbindung, $C_6H_2O(CH_3)_3.OC_6H_5$, bildet glasglänzende Prismen vom Schmelzp. 128,5°.

Zu der Klasse der Pseudophenole, welche von Auwers[4]) entdeckt und näher untersucht wurde, gehören die sogenannten Pseudo-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1626 (1903). — [2]) Ibid. **34**, 255 (1901). — [3]) Ibid. **33**, 3636 (1900). — [4]) Ibid. **28**, 2888 (1895); Ann. Chem. d. **302**, 76 (1898).

bromide (siehe oben S. 835), welche entweder Phenole oder sind. Sie entstehen durch Einwirkung von überschüssigem Br p-methylierte Phenole und enthalten in der p-ständigen Methy ein Bromatom, welches einer Umsetzung leicht zugänglich ist. fernerhin in Alkalien meistens unlöslich sind, so kommt bei ihne der Formel eines Phenols (I.) noch die eines Chinols (II.) in F was an dem von Zincke[1]) untersuchten Tetrabrom-p-k pseudobromid erläutert sein mag:



Durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure werden die bromide in Chinole verwandelt. Das oben formulierte Pseud geht somit in den Pentabrommethyl-4-chinol (Formel I Schmelzp. 195° über.

D. Arylderivate der Cyklohexanreihe.

Die phenylierten Verbindungen, welche sich von Cykl Cyklohexen bzw. Cyklohexadiën ableiten, sind nicht besonders s vertreten. Aus diesem Grunde werden die gesättigten und unges Derivate der verschiedenen Reihen nicht getrennt behandelt. außerdem meistens nach den bei den alkylierten Verbindungen erli Methoden dargestellt werden und daher in theoretischer Hins spezielleres Interesse nicht beanspruchen, so stellen wir sie n zusammen.

1. Kohlenwasserstoffe.

Durch Einwirkung von Chlorcyklohexan auf Benzol in Ge von Aluminiumchlorid entstehen, wie Kursanow[2]) zeigte, P cyklohexan sowie Diphenyl-1,2-cyklohexan und Diphen cyklohexan. Die Gegenwart der letzteren Verbindung wu durch die Bildung von Isophtalsäure nachgewiesen, welche nach gehender Behandlung mit verdünnter Salpetersäure entstand.

Phenylcyklohexan, $C_6H_{11}.C_6H_5$, stellt nach der R durch Ausfrieren eine ölige, stark aromatisch riechende Fl

[1]) Zincke u. Wiederhold, Ann. Chem. Pharm. 320, 212, 21 — [2]) Ibid. 318, 309 (1901).

Es siedet bei 239° (Druck 745 mm) und schmilzt bei 7°. Das Gew. beträgt $D_0^{20} = 0{,}9441$. Bei der Oxydation geht es in Benzoësäure über. Von rauchender Schwefelsäure wird es gelöst, unter Bildung einer Sulfonsäure, $C_6H_{11}.C_6H_4.SO_3H$, vom Schmelzp. 114 bis 116° unter Zersetzung. Rauchende Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure bildet das p-Cyklohexylnitrobenzol (Schmelzp. 58°), dessen Konstitution durch die Oxydation zu p-Nitrobenzoësäure festgestellt wurde. Beim Reduzieren entsteht daraus das p-Cyklohexylaminobenzol, $C_6H_{11}.C_6H_4.NH_2$, welches in Blättern vom Schmelzp. 54 bis 56° kristallisiert. Diazotiert man es und kocht die Lösung, so resultiert p-Cyklohexylphenol, $C_6H_4{<}^{C_6H_{11}}_{OH}$, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist und bei 132 bis 133° schmilzt.

Das Phenylcyklohexan entsteht auch durch Einwirkung von 60 proz. Schwefelsäure auf Chinit (Cyklohexandiol-1,4), wie Willstätter und Lessing[1]) gefunden haben.

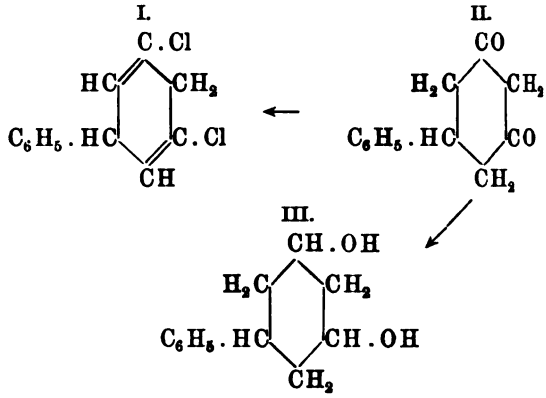
Diphenyl-1,2-cyklohexan, $C_6H_{10}(C_6H_5)_2$ (Darstellung siehe oben), kristallisiert aus heißem Alkohol in Nadeln oder Plättchen vom Schmelzp. 169 bis 170°.

Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Anlagerungsprodukt von Malonsäureester an Benzylidenacetessigester, oder direkter auf die Mischung der beiden letzteren Körper in der Kälte, erhielt Knövenagel[2]) das Kaliumsalz des Phenyl-5-cyklohexandion-1,3-dicarboxäthyls-4,6, und daraus durch Verseifen mit Kalilauge das Phenyl-5-cyklohexandion-1,3 oder Phenyldihydroresorcin (II.), eine bei 187 bis 188° schmelzende Verbindung. Dieselbe war früher von Michaël und Freer[3]) als Endprodukt der Einwirkung von Zimtsäureester auf Acetessigester, sowie von Vorländer[4]) durch Kondensation von Benzylidenaceton und Natriummalonsäureester, Verseifung des zunächst auftretenden Phenyldihydroresorcylsäureesters und Kohlendioxydabspaltung aus der entsprechenden Säure erhalten worden.

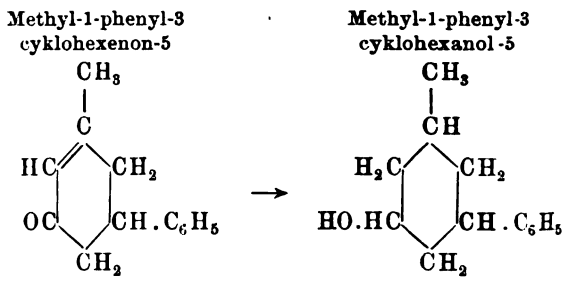
Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid geht das Phenyldihydroresorcin in Dichlordihydrodiphenyl oder Dichlor-1,3-phenyl-5-cyklohexadiën über, dem Knövenagel die Formel I. (?) gegeben hat und welches unter 22 mm Druck bei 178 bis 179° siedet. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol erhielt er das Phenyl-5-cyklohexandiol-1,3 (III.) als einen schönen, aus Wasser kristallisierenden Körper vom Schmelzp. 157°.

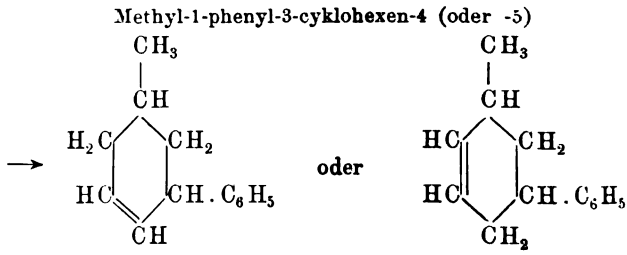
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 506 (1901). — [2]) Ibid. **27**, 2340 (1894). — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] **43**, 390 (1891). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2053 (1894).



Aus den durch Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf
Acetessigester (S. 413) sowie cyklische Kondensation entstan
arylierten Cyklohexenonen (vgl. unten S. 850) haben Knövenage
Goldsmith[1]) einige Arylcyklohexene dargestellt, und zwar
Wasserabspaltung vermittelst Phosphorpentoxyd aus den Aryl
hexanolen, welche aus den Ketonen durch Reduktion mit Natrium
Alkohol entstehen, z. B.:





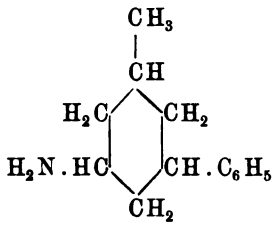
Dieses m-Methyltetrahydrodiphenyl, $CH_3 . C_6H_3 . C_6H_5$, sie
248 bis 252° und ist eine bewegliche Flüssigkeit vom spez
$D_4^{22} = 0{,}9581$.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **303**, 259 (1898).

2. Amine.

Unter den Aminen der Arylcyklohexane seien, außer dem oben erwähnten p-Cyklohexylaminobenzol, folgende erwähnt.

Methyl-1-phenyl-3-amino-5-cyklohexan:



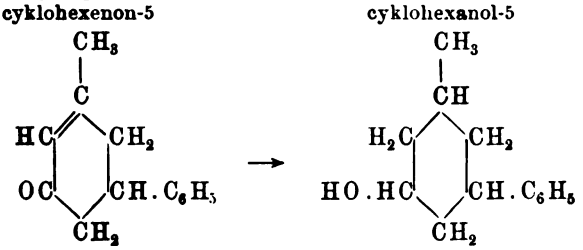
entsteht durch Reduktion des Oxims des Methyl-1-phenyl-3-cyklohexanons-5. Es siedet unter 40 mm Druck bei 180 bis 185° und liefert ein Hydrochlorid, welches aus Wasser in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 205 bis 207° kristallisiert (Knövenagel und Goldsmith[1]).

Aus der Benzylidenverbindung des Methyl-1-cyklohexanons-3 stellten Wallach und Dorrance[2]) durch Überführung des letzteren in das Oxim und Reduktion desselben mit Natrium und Alkohol Methyl-1-benzyl-2 (oder -4)-amino-3-cyklohexan oder Benzylhexahydro-m-toluidin, $C_6H_9(NH_2)<\begin{matrix}CH_3\\CH_2.C_6H_5\end{matrix}$, dar, eine flüssige Base, welche bei 235 bis 245° siedet. Sein Carbamid, $C_{14}H_{19}.NH.CO.NH_2$, schmilzt bei 185°, das Acetylderivat, $C_{14}H_{19}.NH.CO.CH_3$, bei 168°.

3. Alkohole.

Durch Reduktion der arylierten Cyklohexenone, welche aus Acetessigester mit Aldehyden der Benzolreihe nach der Methode von Knövenagel (S. 413) entstehen, sind Cyklohexanole erhalten worden, welche gesättigt sind und Arylgruppen an dem Ring substituiert enthalten, z. B.:

Methyl-1-phenyl-3-cyklohexenon-5 → Methyl-1-phenyl-3 cyklohexanol-5

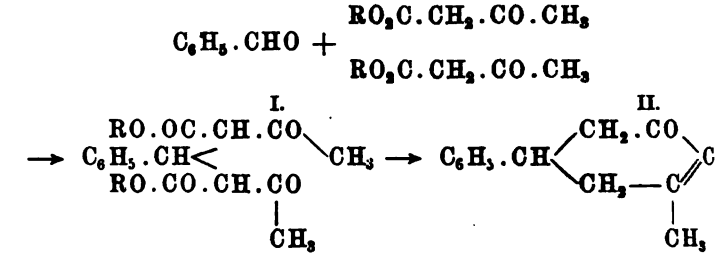


[1]) Ann. Chem. Pharm. **303**, 259 (1898). — [2]) Chem. Centralbl. **1897**, I, 321.

Das Methyl-1-phenyl-3-cyklohexanol-5, $C_{13}H_{17}.OH$, stellt zähe Flüssigkeit von angenehmem, anhaftendem Geruch dar, unter 10 mm Druck bei 166 bis 169° siedet und das spez. G $D_4^{18} = 1{,}024$ besitzt. Der Essigester, $C_{13}H_{17}.O.CO.CH_3$, ist flüssig und siedet unzersetzt bei 294 bis 297° unter gewöhn Druck [1]).

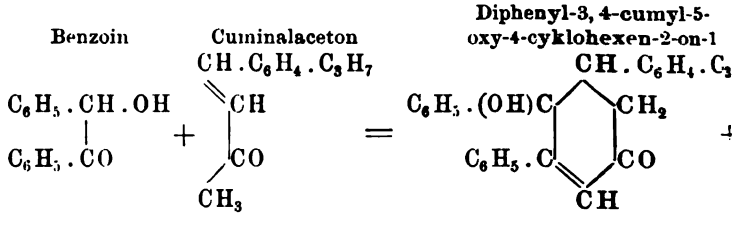
4. Ketone.

Zur Darstellung arylierter Ketone der Cyklohexanreihe eign die oben mehrfach erwähnte Reaktion von Knövenagel (vgl S. 92). Die durch Kondensation von Aldehyden der Benzolreil 2 Molen Acetessigester entstehenden Arylidenbisacetessigester (leiden leicht durch Kochen mit Salzsäure eine cyklische Konden und die Produkte werden durch Kalilauge zu arylierten C hexenonen (II.) verseift [2]), z. B.:



Das der Formel II. entsprechende Methyl-1-phenyl-3-c hexen-6-on-5, $C_6H_6O{<}^{CH_3}_{C_6H_5}$, welches auch aus Benzaldehy 2 Mol. Acetondicarbonsäureester und Verseifen des zunächst ents den Benzylidenbisacetondicarbonsäureesters entsteht, schmilzt b und siedet unter 18 mm Druck bei 188 bis 189°. Das Oxim, C :NOH, schmilzt bei 115°.

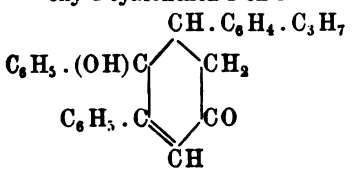
Mehrfach arylierte Cyklohexenone, welche zugleich Alkohol entstehen nach Garner [3]) durch Einwirkung von Ketolen der Be reihe auf ungesättigte Ketone des Benzalacetontypus, z. B.:



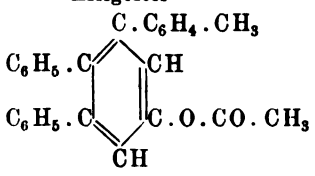
[1]) Knövenagel u. Goldsmith, Ann. Chem. Pharm. **303**, 259 — [2]) Ibid. **281**, 25 (1894); **288**, 321 (1896); **303**, 223, 259 (1 [3]) Americ. chem. Journ. **31**, 143 (1904); Chem. Centralbl. **1904**, I, 8

Die Synthese wird in der Weise bewirkt, daß die absolut alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen des Ketols und Ketons in der Kälte mit Natriumäthylat versetzt wird. Als Ketole wurden Benzoin, Cuminoin, Anisoin und Piperoin, als Ketone Benzalaceton, Cuminalaceton, p-Methoxybenzalaceton und Piperonylenaceton angewandt. Statt der letzteren können auch Gemische der entsprechenden Benzaldehyde und Aceton mit Vorteil angewandt werden, nur müssen dann die Komponenten kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt werden. Die Produkte sind gut kristallisiert. Durch Kochen mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid entstehen unter Wasserabspaltung Essigester der entsprechenden Verbindungen, tautomeren Phenole, welche dann durch Verseifen der Ester gewonnen werden können, z. B.:

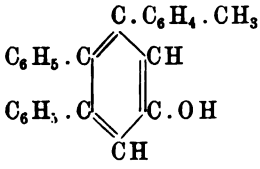
Diphenyl-3, 4-cumyl-5-oxy-4-cyklohexen-2-on-1



Essigester

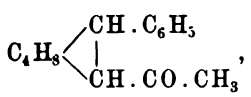


Diphenyl-3, 4-cumyl-5-phenol-1



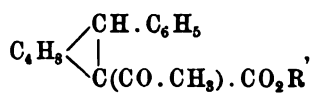
Zu gesättigten Ketonen dieser Reihe gelangten Knövenagel und Goldsmith[1]) durch Oxydation der oben erwähnten arylierten Cyklohexanole mit der Beckmannschen Chromsäuremischung. Aus Methyl-1-phenyl-3-cyklohexanol-5 entsteht z. B. Methyl-1-phenyl-3-cyklohexanon, $C_6H_8O{<}^{CH_3}_{C_6H_5}$, ein farbloses Öl, dessen Oxim, $C_{13}H_{16}{:}NOH$, bei 105° schmilzt.

Ein ziemlich einfach zusammengesetztes Keton, welches indes die Ketogruppe in der Seitenkette enthält, ist das Phenyl-1-acetyl-2-cyklohexan,

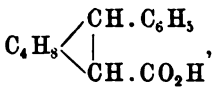


welches Kipping und Perkin jun.[2]), von 1-Phenylpentandibromid-1,5 und Natriumacetessigester ausgehend, erhielten. Der zunächst entstehende Phenyl-1-acetyl-2-cyklohexancarbonsäure-2-ester,

[1]) Loc. cit. — [2]) Chem. Centralbl. 1890, I, 114.



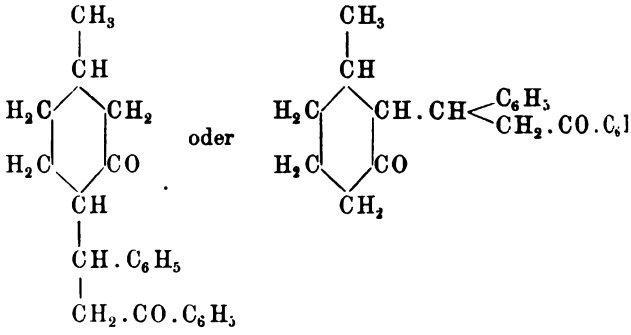
gibt bei der Verseifung Phenyl-1-cyklohexancarbonsäure



welche bei 104 bis 105° schmilzt, und das Phenyl-1-acetyl-2-hexanon. Letzteres ist fest, schmilzt bei 78 bis 79° und siedet 40 mm Druck bei 187 bis 190°.

Phenylierte Diketone vom Typus des Dihydroresorcins entstehen wie das oben (S. 847) erwähnte Phenyldihydroresorcin (Vorl. Knövenagel), durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus den zugehörigen β-Carbonsäuren.

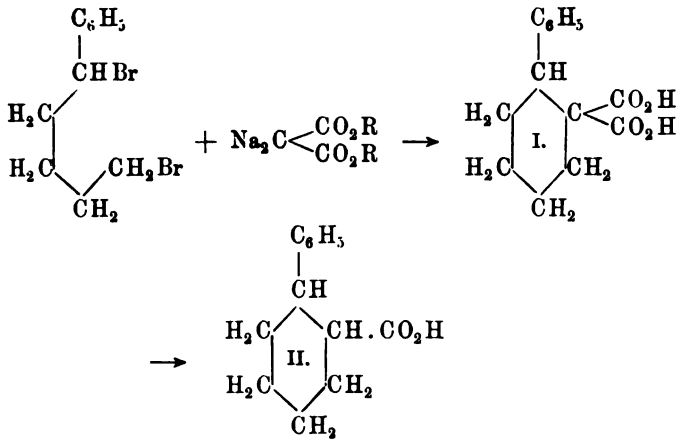
Semicyklische Diketone, welche also die eine Ketogruppe außerhalb des Ringes enthalten, sind nach Stobbe[1]) durch Kondensation von Cyklohexanonen mit Benzalacetophenon in Gegenwart von Natrium erhältlich. Aus Methyl-1-cyklohexanon-3 entsteht somit das bei 151° schmelzende Methylfenacylbenzylcyklohexanon. Seine Konstitution:



5. Carbonsäuren.

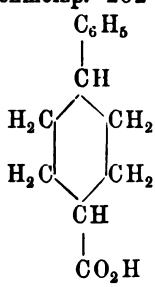
Die Bildung der Phenyl-1-cyklohexancarbonsäure $C_6H_{10}<^{C_6H_5}_{CO_2H}$, wurde schon oben erwähnt. Sie entsteht auch nach folgendem Verfahren von Perkin jun. und Kipping[3]). 1-pentandibromid-1,5 und Natriummalonsäureester vereinigen sich zu dem Ester der Phenyl-1-cyklohexandicarbonsäure-2,2; die zu dieser Säure (I.) geht dann bei 180 bis 200° in die Monocarbonsäure (I

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1447 (1902). — [2]) Chem. C 1890, I, 114. — [3]) Journ. chem. Soc. **57**, 304 (1890).



Letztere Säure kristallisiert, über das Baryum- und Ammoniumsalz einigt, aus Petroläther in kurzen, dicken Säulen vom Schmelzp. 104 105°.

Die isomere Phenyl-1-cyklohexancarbonsäure-4, C_6H_5 H_{10}. CO_2H, tritt in zwei stereomeren Formen auf, deren Verschiedenauf cis-trans-Isomerie beruht. Sie wurden von Rassow[1]) durch rierung der p-Phenylbenzoësäure mit Natriumamalgam, Behandlung halbfesten Gemenges der entstandenen Tetrahydrosäuren mit Bromerstoffsäure und Reduktion der gebildeten Hydrobromide mittels iumamalgam gewonnen. Durch Kochen der amylalkoholischen ung der p-Phenylbenzoësäure mit Natrium gelangt man rascher zu Verbindung. Beim Kristallisieren der Rohsäure aus Äther oder ünnter Essigsäure erhält man die Phenylcyklohexancarbonre (trans-Form?) in glänzenden, bei 202° schmelzenden Blättchen. ch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170 bis 180° geht diese e in die stereomere Iso-Phenylcyklohexancarbonsäure vom nelzp. 113° über, welche auch in den niedriger schmelzenden An- n der Rohsäure vorhanden ist und feine, glänzende Nädelchen aus ndem Wasser bildet. Sie geht umgekehrt beim Erhitzen mit Salze in die Säure vom Schmelzp. 202° über. Die beiden Säuren zen die Konstitution:



[1]) Ann. Chem. Pharm. 282, 139 (1894).

Ketonsäuren. Ester der phenylierten Cyklohexenon-Cyklohexandionmono- und -dicarbonsäuren entstehen durch die gemeinen Reaktionen, welche zur Bildung arylierter Cyklohex bzw. arylierter Dihydroresorcine führen. Diese Verbindungen indes nur erwähnenswert als Zwischenprodukte bei der Darstellun wichtigeren phenylierten Cyklohexenone und Dihydroresorcine bzw. Umwandlungsprodukte, der entsprechenden Alkohole, Cyklohexen gesättigten Ketone, welche zum Teil schon früher (S. 849 und besprochen worden sind. Außerdem sind die freien Säuren β-Ketonsäuren, nur wenig beständig. Wir weisen daher hier auf die betreffenden Literaturstellen hin. Phenylierte Cyklohex carbonsäuren sind hauptsächlich von Knövenagel und s Schülern[1]), die arylierten Dihydroresorcylsäuren von Vorländ dargestellt worden.

Phenylierte Dicarbonsäureester von Cyklohexanolone wurden f von Rabe und Elze[2]) erhalten.

5. Gruppe des Cykloheptans oder Heptamethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe.

Der Stammkohlenwasserstoff, das **Cykloheptan** oder Sube C_7H_{14}, wurde von Markownikow[4]) durch Reduktion des vom Sul und Suberylalkohol erhaltenen Suberyljodids gewonnen. Wird Suberylalkohol dagegen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure au bis 235° erhitzt, so wird der Siebenring zu dem Sechsring isomeri und als hauptsächliches Derivat entsteht Methylcyklohexan[5]). C heptan ist eine Flüssigkeit von reinem Naphtageruch. Es siede 117 bis 117,3° (Druck 736 mm) und zeigt das spez. Gew. $D_0^0 = 0.$ $D_0^{20} = 0{,}8093$; $D_{15}^{15} = 0{,}816$. Es soll auch in dem kaukasi Erdöl vorkommen (Markownikow). Brom führt es beim Erhitze Rohr oder in Gegenwart von Aluminiumchlorid teilweise in Pental toluol über.

Behandelt man das Bromcykloheptan mit Natrium, so entsteh Dicycloheptyl oder Disuberyl, $C_7H_{13}.C_7H_{13}$, welches bei 29 291° siedet und das spez. Gew. $D_0^{20} = 0{,}9069$ zeigt. Es wird alkalischem Kaliumpermanganat nur langsam angegriffen, und

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **281**, 25 (1894); **288**, 321 (1896); **303**, 2 (1898). — [2]) Ibid. **294**, 269, 273 (1897); Ber. d. deutsch. chem. Ge 2053 (1894); vgl. auch Knövenagel, ibid. **27**, 2340 (1894); Knöve und Faber, ibid. **31**, 2768 (1898). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **323**, 8 — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 364, 547 (1893); **34**, 904, 917 Ann. Chem. Pharm. **327**, 59 (1903). — [5]) Markownikow, Compt. ren 466 (1899).

hende Salpetersäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur träge (Markownikow und Jakob[1]).

Äthylcycloheptan, $C_7H_{13}.C_2H_5$, entsteht neben Cycloheptan h Einwirkung von Zinkäthyl auf Bromcycloheptan und stellt eine lose, bei 163 bis 163,5° siedende Flüssigkeit dar; spez. Gew. D_0^{20}),8152. Bei der Oxydation mit roter, rauchender Salpetersäure ; es in Pimelinsäure über[1]).

Dimethyl-1,2-cycloheptan, $C_7H_{12}(CH_3)_2$. Als Hauptprodukt der Einwirkung von Natrium auf eine wässerig-ätherische Lösung ωω-Diacetylpentan entsteht das entsprechende Pinakon, das Di-:hyl-1,2-cycloheptandiol-1,2:

$$C\begin{<}\begin{matrix}CH_2.CH_2.CO.CH_3\\ CH_2.CH_2.CO.CH_3\end{matrix} + 2H = H_2C\begin{<}\begin{matrix}CH_2.CH_2.C(OH).CH_3\\ CH_2.CH_2.C(OH).CH_3\end{matrix}$$

e dicke Flüssigkeit von scharfem, bitterem Geschmack und menthol-em Geruch, welche bei 201 bis 202° (Druck 180 mm) siedet. Wird mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 230 bis 250° erhitzt, so ltiert ein Kohlenwasserstoff, C_9H_{18}, welcher bei 150 bis 152° siedet rkin jun. und Kipping[2]). Ob derselbe noch den Cycloheptanring ält, bleibt in Anbetracht seiner Darstellung unter starkem Druck hoher Temperatur fraglich.

2. Amine des Cycloheptans.

Aminocycloheptan oder Suberylamin, $C_7H_{13}.NH_2$, wurde t von Markownikow[3]) durch Reduktion des Suberonoxims mit um und Alkohol oder mit Natriumamalgam, später von Willstätter[4]) Cycloheptancarbonsäureamid vermittelst Natriumhypobromit ge-en. Es ist ein leichtflüssiges, bei 169° (Druck 751°) siedendes Öl, es in Wasser teilweise löslich ist und seinerseits leicht Wasser auflöst. ler Kohlensäure der Luft bildet es eine feste Verbindung. Das rochlorid, $C_7H_{13}.NH_2.HCl$, ist eine in Wasser äußerst leicht he Kristallmasse, welche aus Ätheralkohol gut kristallisiert. Das roplatinat, $(C_7H_{16}N)_2PtCl_6$, ist in heißem Wasser ziemlich leicht h und bildet gelbe, kugelige Aggregate.

Die Base besitzt ihrer Bildung nach die Konstitution:

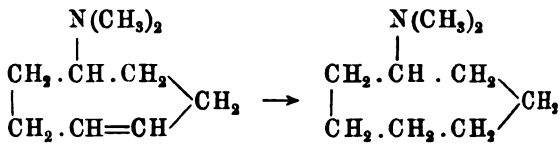
$$\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\ |\\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH.NH_2.$$

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 904 (1902); Chem. Centralbl. I, 568; Ann. Chem. Pharm. **327**, 59 (1903). — [2]) Chem. News **60**, 267); **63**, 122 (1891). — [3]) Compt. rend. **110**, 466 (1890); Journ. russ. chem. Ges. **25**, 364 (1893); Chem. Centralbl. **1893**, II, 859. — [4]) Ber itsch. chem. Ges. **34**, 131 (1901).

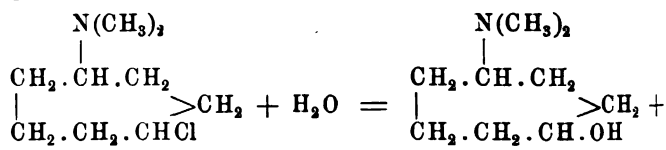
Dimethylaminocycloheptan, $C_7H_{13}.N(CH_3)_2$, erhielt stätter[1]) durch Reduktion des Δ^4-Methyltropans oder Dimethyl 1-cycloheptens-4, und zwar durch Einwirkung von Zinkstaub u wasserstoffsäure auf das Salzsäureadditionsprodukt desselben:

Δ^4-Methyltropan Dimethylaminocycloheptan



Das Dimethylaminocycloheptan ist ein bei 190° siedendes Ö spez. Gew. $D_4^{14} = 0{,}8680$. Das Platinsalz, $(C_9H_{19}NH)_2$ schmilzt bei 191 bis 193°. Das Jodmethylat, $C_9H_{19}N.CH_3J$, farblose Prismen, welche sich gegen 260° zersetzen; es liefert Behandlung mit Silberoxyd Cyklohepten (S. 862).

Wird das Additionsprodukt von Chlorwasserstoff an Δ^4-Din tropan (Dimethylamino-1-cyklohepten-4, siehe oben u. S. 866) mit 2 Salzsäure auf 100° erhitzt, so entsteht Dimethylamino-1-c heptanol-4:



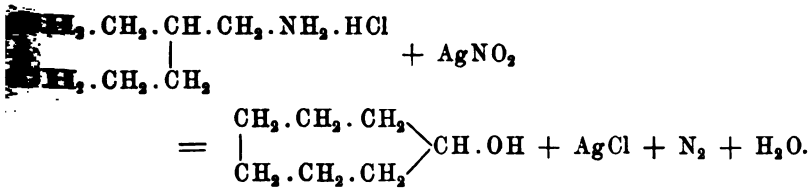
Dieses Alkin ist ein mit Wasser mischbares, dickflüssiges Ö Siedep. 251°, welches wahrscheinlich ein Gemisch von Stere darstellt (Willstätter[2]). Es bildet den Übergang zu den holen der Cycloheptanreihe.

3. Alkohole des Cycloheptans.

Cycloheptanol oder Suberylalkohol, $C_7H_{13}.OH$, Markownikow[3]) durch Reduktion der feucht-ätherischen Lös Suberons mit Natrium als ölige, in Wasser unlösliche Flüssigk schimmelartigem Geruch und brennendem Geschmack. Es sie 184 bis 185° und besitzt das spez. Gew. $D_{15}^{15} = 0{,}9595$. Cyklob entsteht außerdem, wie Demjanow[4]) fand, bei der Einwirku Silbernitrit auf das Hydrochlorid des Cyclohexanmethylamins Umlagerung der Kohlenstoffkette (vgl. S. 240):

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 138 (1901); Ann. Chem. **317**, 267 (1901). — [2]) Ibid. **326**, 7 (1903). — [3]) Loc. cit. — [4]) russ. phys.-chem. Ges. **36**, 166 (1904); Chem. Centralbl. **1904**, I, 121



Das Urethan, $C_7H_{13}.O.CO.NH.C_6H_5$, entsteht mit Carbanil und schmilzt bei 85°.

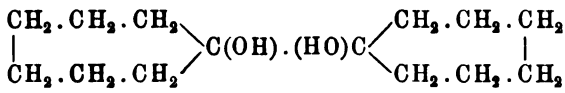
Bei der Einwirkung von konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren auf den Alkohol entstehen folgende Monohalogensubstitutionsprodukte des Cycloheptans (Markownikow[1]):

Chlorcycloheptan, $C_7H_{13}.Cl$; Siedep. 175° (Druck 746 mm); $D_0^0 = 0{,}9957$.

Bromcycloheptan, $C_7H_{13}.Br$; Siedep. 101,5° (Druck 40 mm); $D_{15}^{15} = 1{,}299$.

Jodcycloheptan, $C_7H_{13}J$; $D_{15}^{15} = 1{,}572$.

Das dem Cycloheptanol entsprechende Suberopinakon,



ist flüssig.

Der oben (S. 855) beschriebene zweiwertige Alkohol, der Dimethyl-1,2-cycloheptandiol-1,2 liefert ein Diacetat, $(CH_3)_2.C_7H_{10}(O.C_2H_3O)_2$, welches bei 199 bis 202° (Druck 65 mm) siedet, und geht bei der Einwirkung von Phosphorbromid in die zugehörige Halogenverbindung, das Dimethyl-1,2-dibromcycloheptan, $(CH_3)_2C_7H_{10}Br_2$, über, eine dicke Flüssigkeit. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird der Glykol in das Jodhydrin, $(CH_3)_2C_7H_{10}<^{OH}_{J}$, verwandelt, eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit (Kipping und Perkin jun.[2]).

4. Ketone der Cycloheptanreihe.

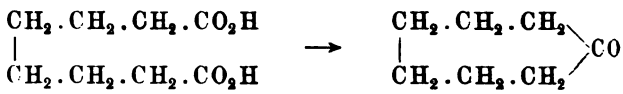
Suberon oder Cycloheptanon, $C_7H_{12}O$, ist eins der am längsten bekannten Körper der alicyklischen Reihe. Es wurde zuerst von Boussingault[3]) bei der Destillation von Korksäure mit Kalk gewonnen, und nachher wurde ihm die Formel $C_3H_{14}O$ und der Name Suberyl-

---

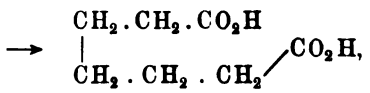
[1]) Loc. cit., sowie Ann. Chem. Pharm. **327**, 59 (1903). — [2]) Journ. chem. Soc. **59**, 214 (1891); Chem. News **63**, 122 (1891). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **19**, 308 (1836).

wasserstoff zuerteilt, da es bei der Oxydation wieder Korksäure g sollte. Dagegen erhielt Tilley[1]) bei seiner Oxydation neben K säure eine andere Säure, und schloß daraus, daß es das Radika Korksäure nicht enthielt. Nachdem Gerhardt[2]) darauf hingew hatte, daß die Formel $C_8H_{14}O$ die Entstehung des Suberons erklärte, dagegen die seiner Ansicht nach wahrscheinlichere Fo $C_7H_{12}O$ der Rückbildung der Korksäure nicht genügte, stellten und Schorlemmer[3]) die Zusammensetzung der Verbindung endg fest. Sie fanden, daß bei der Oxydation keine Korksäure, wohl α-Pimelinsäure entsteht. Obwohl sie letztere als die normale S betrachteten, hielten sie doch Suberon nicht für ein Cycloheptanderi weil Verbindungen mit dem Siebenring damals nicht bekannt w Später zeigten Wislicenus und Mager[4]), daß die α-Pimelin mit der von Perkin jun. aus Natriummalonsäureester und Trimeth bromid dargestellten normalen Pimelinsäure identisch ist, indem unter anderem dieselbe Leitfähigkeit zeigten. Dadurch wurde es jeden Zweifel gestellt, daß Suberon Cycloheptanon ist:

Korksäure → Suberon



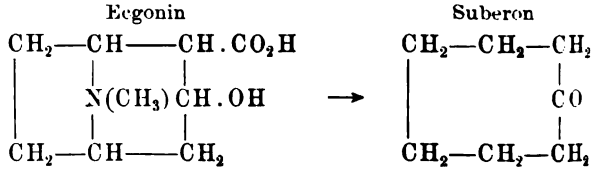
Normale Pimelinsäure



was später zum Überfluß nochmals von Markownikow[5]) wiede wurde, welcher das Suberon auch in anderer Beziehung näher u sucht hat[6]).

Suberon entsteht auch, wie Willstätter[7]) fand. bei dem A des Ecgonins:

Ecgonin → Suberon



Zur Darstellung des Suberons wird trockenes, korksaures Calc in kleinen Mengen aus Retorten mit Eisenhüllen destilliert. Das

[1]) Ann. Chem. Pharm. **39**, 167 (1841). — [2]) Lehrbuch der organis Chemie **2**, 844 (1854); vgl. Kekulé, Lehrbuch **2**, 41. — [3]) Ber. d. deut chem. Ges. **7**, 806 (1874); Ann. Chem. Pharm. **199**, 147 (1879). — [4]) 275, 356 (1893). — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 547 (1893). [6]) Ibid. **25**, 364 (1893); Compt. rend. **110**, 466 (1890). — [7]) Ber. d. deut chem. Ges. **31**, 2498 (1898).

...illat enthält Wasser und n-Hexan; von 170 bis 190° destilliert unreines ...eron als hellgrünes Öl über. Es wird durch Destillation mit Wasser...pf gereinigt und mittels konzentrierter Natriumbisulfitlösung ge... Die Natriumbisulfitverbindung, welche nach dem Waschen mit ...hol und Äther weiße, perlmutterglänzende Blättchen bildet, wird ...h Erwärmen mit konzentrierter Sodalösung zersetzt, und das ab...ebene Suberon getrocknet und destilliert (Wislicenus und Mager).

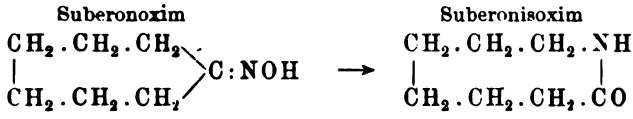
Das Suberon ist eine farblose, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, welche bei 178,5° (Druck 742 mm) siedet und das spez. Gewicht = 0,9685 besitzt.

Das Oxim, $C_7H_{12}:NOH$, ist ein campherartig riechender Körper, ...her bei 23,3° schmilzt und bei 230° siedet (Markownikow).

Das Semicarbazon schmilzt bei 163°[1]). Mit Benzaldehyd kon...iert sich Suberon in Gegenwart von Natriumäthylat zu der Di...alverbindung, $C_7H_8O(CH.C_6H_5)_2$, welche nach dem Umkristal...ren aus Alkohol bei 107 bis 108° schmilzt[2]). Mit Mercaptan ...icht und mit Salzsäuregas gesättigt geht Suberon in das Mercaptol ..., welches bei der Oxydation das Cycloheptanonsulfonal, $H_{12}(SO_2.C_2H_5)_2$, liefert. Letzteres kristallisiert aus Alkohol in ...ben Prismen vom Schmelzp. 136 bis 138°[3]).

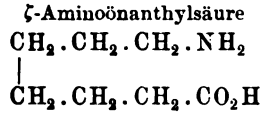
Bei der Oxydation mit Caros Reagens liefert Suberon das Lakton ...r ζ-Oxyönanthylsäure[4]). Das durch Behandlung von Suberonoxim ...t wässerig* konzentrierter Schwefelsäure erhältliche Suberon...oxim, $C_7H_{13}NO$, eine basische, bei 156° unter 8 mm Druck siedende ...bindung, wird durch konzentrierte Salzsäure zu ζ-Aminoönanthyl...re aufgespalten[5]):

Suberonoxim



Suberonisoxim

ζ-Aminoönanthylsäure

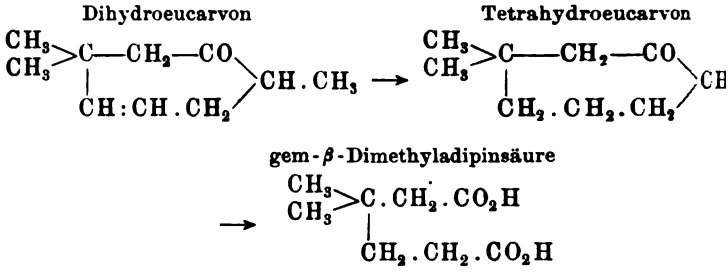


Es zeigt sich daher, daß das Cycloheptanon sich in jeder Hinsicht seine niederen Ringhomologen verhält.

Ein höheres Homologe des Suberons bildet nach den Untersuchungen ...aeyers[6]) das Tetrahydroeucarvon, $(CH_3)_3.C_7H_{10}O$, welches methyl-1,4,4-cycloheptanon-2 darstellt. Es entsteht durch

[1]) Demjanow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36, 166 (1904); Chem. ...albl. 1904, I, 1214. — [2]) Wallach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1600 (1896). — [3]) Derselbe, ibid. 31, 339 (1898). — [4]) v. Baeyer, ibid. 862 (1900). — [5]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 309, 19 (1899); 312, (1900). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1922 (1894); 31, 207 (1898).

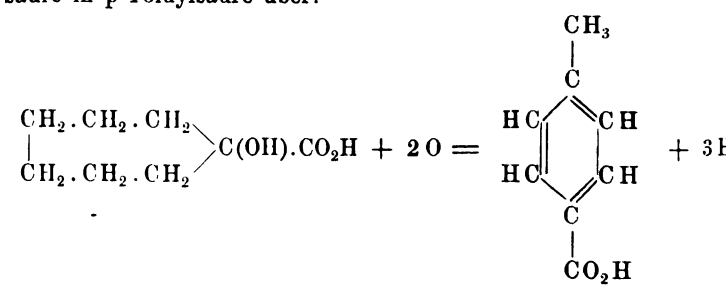
Reduktion des Hydrojodids des Dihydroeucarvons (S. 870) mit Zink und alkoholischer Salzsäure bei 0°:



als Flüssigkeit, welche unter 20 mm Druck bei 108 bis 115° i
Sein Semicarbazon, $C_{11}H_{21}N_3O$, entsteht neben einer nie
schmelzenden Verbindung durch Einwirkung von Semicarbazid
schmilzt bei 191°. Bei der Oxydation liefert Tetrahydroeucarvon.
einer Ketonsäure, die oben abgebildete gem-Dimethyladipinsäure.

5. Cycloheptancarbonsäure und Derivate.

Suberon verbindet sich, wie Spiegel[1]) fand und was spät
Buchner und seinen Schülern[2]) bestätigt wurde, mit nascie
Blausäure zu einem Cyanhydrin, $C_7H_{12}(OH).CN$, einer far
Flüssigkeit, welche von konzentrierter Salzsäure zu Oxysub
carbonsäure oder Oxy-1-cycloheptancarbonsäure-1 verseift
Letztere kristallisiert aus Wasser mit einem halben Molekül Kr
wasser in Tafeln, aus heißem Benzol in wasserfreien, glänzenden N
welche bei 79 bis 80° schmelzen und alaunartig schmecken.
Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure geht die Oxysuberanc
säure in p-Toluylsäure über:



Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird die Oxysub
carbonsäure in Chlorsuberancarbonsäure (Chlor-1-cyclohe
carbonsäure-1) verwandelt (Spiegel), welche unter Anwendung

[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 117 (1882). — [2]) Ber. d. deutsch. chem.
30, 1949 (1897); 31, 399, 2004, 2244 (1898).

sphorpentachlorid und Zersetzen des zunächst gebildeten Säure-rides mit Wasser in besserer Ausbeute erhalten wird[1]). Sie bildet h dem Umkristallisieren aus 15 proz. Alkohol Blättchen, welche bei bis 44° unscharf schmelzen, und geht, mit Natrium und Wasser andelt, in die

Suberancarbonsäure oder Cycloheptancarbonsäure, $C_7H_{13}.O_2H$, über (Spiegel). Diese Säure entsteht auch durch Behandlung : Cyklohepten-1-carbonsäure[1]) bzw. Isophenylessigsäure[2]) mit Natrium d Amylalkohol und, wie Zelinsky[3]) fand, aus dem Bromcycloheptan ch der Reaktion von Grignard, nämlich durch Einwirkung von hlendioxyd auf das Suberylmagnesiumbromid:

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.MgBr + CO_2 + H_2O$$

$$= \begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H + MgBr(OH).$$

Ferner wurde Cycloheptancarbonsäure durch Hydrierung der drotropilidencarbonsäure[4]), sowie Tropilidencarbonsäure[5]) mit Na-m und Alkohol erhalten.

Die Cycloheptancarbonsäure ist eine fettsäureähnlich riechende igkeit, welche unter einem Druck von 15 mm bei 139° siedet und spez. Gew. $D_4^{17} = 1{,}0354$ besitzt. Das Baryumsalz scheidet beim Sieden seiner wässerigen Lösung in Nadeln aus; das Cal-msalz ist dagegen in heißem Wasser leicht löslich und kristallisiert Nadeln (Zelinsky).

Das Amid, $C_7H_{13}.CO.NH_2$, ist in kochendem Wasser schwer ich und wird daraus in flachen, bei 194 bis 195° schmelzenden deln abgeschieden.

Wird Cycloheptancarbonsäure mit Brom und Phosphor nach Vol-rd, und das Reaktionsprodukt mit siedendem Wasser behandelt, so hält man die der obigen Chlorsuberancarbonsäure entsprechende rom-1-cycloheptancarbonsäure, $C_7H_{12}Br.CO_2H$, welche, aus indender Ameisensäure kristallisiert, bei 94° unscharf schmilzt[1]).

Die isomere β-Verbindung, Brom-2-cycloheptancarbon-äure-1, $C_7H_{12}Br.CO_2H$, erhielt Willstätter[6]) durch Addition von romwasserstoff an Cyklohepten-1-carbonsäure als farbloses, nicht kristallisierendes Öl vom Siedep. 167 bis 168° (Druck 25 mm). Durch

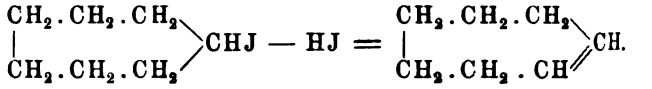
[1]) Einhorn und Willstätter, Ann. Chem. Pharm. **280**, 96 (1894); e Säure wurde von den Autoren 1,4-α-Bromäthylcyklopentan-rbonsäure genannt; Buchner und Jacobi, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2007 (1898). — [2]) Buchner, ibid. **31**, 2244 (1898). — [3]) Ibid. **35**, 2691 02). — [4]) Willstätter, ibid. **31**, 2502 (1898). — [5]) Einhorn und Will-tter, Ann. Chem. Pharm. **280**, 140 (1894). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. **34**, 134 (1901); Ann. Chem. Pharm. **317**, 239 (1901).

Kochen mit Chinolin liefert sie ein Gemenge von der ursprüng Säure und Cyklohepten-2-carbonsäure. Letztere wird von Schwefe in das Lakton der Oxy-3-cycloheptancarbonsäure-1, C,I verwandelt, welches aus einer Mischung von Benzol und Ligr zugespitzten Prismen vom Schmelzp. 103 bis 104° kristallisiert.

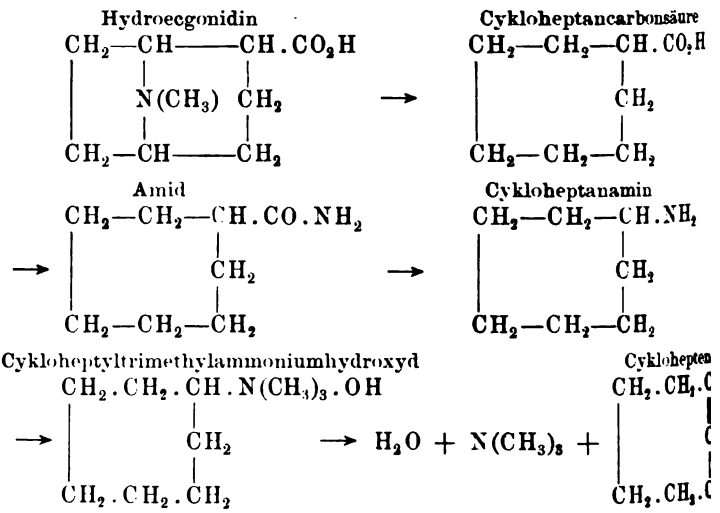
B. Cyklohepten und Derivate.

1. Kohlenwasserstoffe.

Cyklohepten, C_7H_{12}, welches auch Suberonylen bzw. S rylen genannt worden ist, wurde von **Markownikow**[1]), Suberyläther, $C_7H_{13}.O.C_2H_5$, durch Einwirkung von alkoholi Kali auf Jodcycloheptan, sowie neben Disuberyl (S. 854) erh wenn Natrium auf die absolut-ätherische Lösung des Bromcyklohe einwirkt:



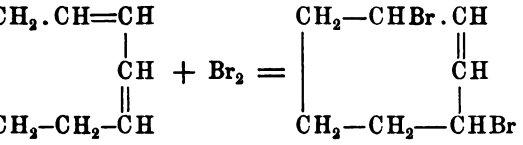
Außerdem entsteht Cyklohepten, wie **Willstätter**[2]) fand, au durch Abbau des Hydroecgonidins[3]) erhaltenen Cycloheptancarbon (S. 861), $C_7H_{13}.CO_2H$, deren Amid mittels Natriumhypobromi Cycloheptanamin, $C_7H_{13}.NH_2$, übergeht. Letzteres, welches auch d Reduktion von Suberonoxim darstellbar ist, liefert dann bei erschö der Methylierung Cyklohepten:



[1]) Compt. rend. **110**, 466 (1890); Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, (1893); **34**, 904 (1902); Chem. Centralbl. **1894**, I, 459; **1903**, I, 568; Chem. Pharm. **327**, 59 (1903). — [2]) Ibid. **317**, 219 (1901); Ber. d. deut chem. Ges. **34**, 131 (1901). — [3]) Ibid. **31**, 2502 (1898).

Cyklohepten ist ein zugleich an die Acetylenkohlenwasserstoffe und Cyklopentene bzw. Cyklohexene erinnernder, ziemlich kräftig riechender Kohlenwasserstoff, der bei 115° siedet und das spez. Gewicht $d = 0{,}8407$; $D_{20}^{20} = 0{,}8245$ besitzt. Es zeigt ungesättigte Natur und liefert mit Brom in Eisessiglösung, unter Kühlung behandelt, das Dibrom-1,2-cycloheptan oder Suberylendibromid, $C_7H_{12}Br_2$, eine schwere, gegen 330° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit von Terpentingeruch.

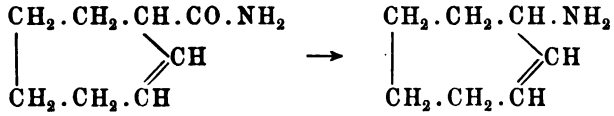
Das Dibromid des Cycloheptadiëns, $C_7H_{10}Br_2$, stellt das Dibrom-1,4-cyklohepten-2 dar:



ist ein dickflüssiges Öl, welches unter 15 mm Druck bei 123° siedet (Willstätter).

2. Aminoderivate.

Amino-1-cyklohepten-2, $C_7H_{11}.NH_2$, entsteht durch Einwirkung von Natriumhypobromit auf das Amid der Cyklohepten-2-carbonsäure-1:



Das Amin bildet ein farbloses, leicht bewegliches Öl vom Siedep. 65°. Der Geruch ähnelt den Terpenbasen, besonders dem des Dihydrocarvylamins. Die Base ist schwer in kaltem, noch schwerer in heißem Wasser löslich und zieht Kohlensäure begierig an. Bei dem Abbau durch erschöpfende Methylierung entsteht Cycloheptadiën (Hydropiliden, vgl. S. 873):

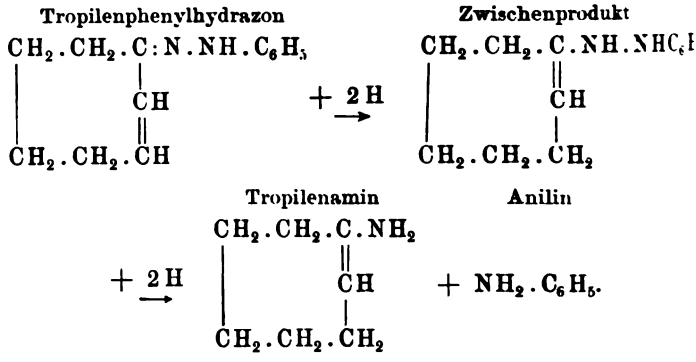
$$C_7H_{11}.NH_2 \longrightarrow C_7H_{11}.N(CH_3)_3OH \longrightarrow C_7H_{10} + N(CH_3)_3 + H_2O.$$

Das Hydrochlorid, $C_7H_{13}N.HCl$, kristallisiert in hygroskopischen Blättchen, welche bei 172 bis 174° unter Zersetzung schmelzen. Mit Phenylsenföl liefert die freie Base den Phenylsulfoharnstoff, $C_7H_{11}NH.CS.NH.C_6H_5$, der aus verdünntem Alkohol in sechseckigen Tafeln vom Schmelzp. 129,5 bis 130° kristallisiert (Willstätter[1]).

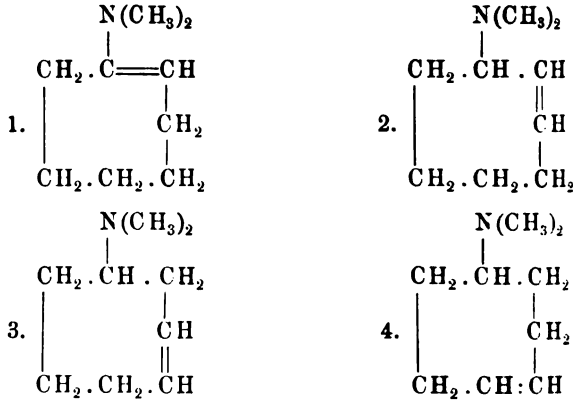
Eine isomere Base, $C_7H_{11}.NH_2$, das Tropilenamin, entsteht durch Behandlung des Tropilenphenylhydrazons mit Natriumamalgam in essigsaurer, alkoholischer Lösung. Sie siedet unter 724 mm Druck

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 133 (1901); Ann. Chem. Pharm. 317, 4 (1901).

bei 163° und löst sich in kaltem Wasser bis zum gleichen Gewich Lösung trübt sich beim Erhitzen. Der Phenylsulfoharnstof Base, $C_7H_{11}NH.CS.C_6H_5$, schmilzt bei 124 bis 125° und bildet ra förmige Tafeln. Von Willstätter[1]), welcher das Tropilen als C heptenon auffaßte, wurde das Tropilenamin als Amino-1-cyklohept nach der folgenden Bildungsgleichung entstanden, angesprochen:



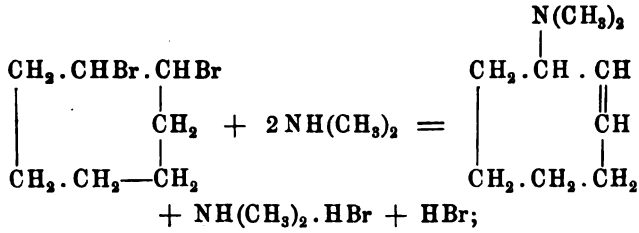
Die Dimethylaminocykloheptene, $C_7H_{11}.N(CH_3)_2$, sind dem Tropin nahe verwandt. Von den vier theoretisch möglic Strukturisomeren, welche sich durch den Ort der Doppelbindung u scheiden:



sind 2., 3. und 4. von Willstätter[1]) dargestellt und als Δ^{2}-, Δ^{1} Δ^{1}-Methyltropan bezeichnet worden.

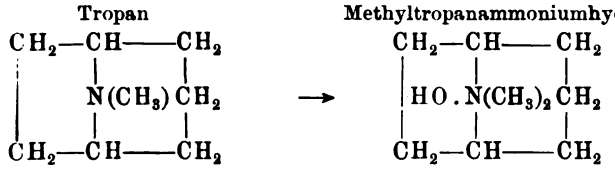
Dimethylamino-1-cyklohepten-2 oder Δ^2-Methyltr wurde auf drei verschiedenen Wegen erhalten: 1. durch Einwir einer Benzollösung von Dimethylamin auf das Cycloheptendibr (S. 863):

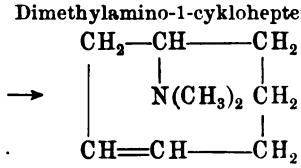
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 133 (1901); Ann. Chem. Pharm 204 (1901).



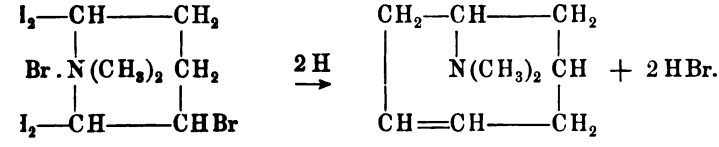
rch Einwirkung von Dimethylamin auf das Hydrobromid des heptadiëns (Brom-1-cycloheptens-2; vgl. S. 874); 3. durch Methylie- des Amino-1-cycloheptens-2 (s. oben). Das Dimethylamino-1- hepten-2 ist ein narkotisch und zugleich stechend riechendes Öl Siedep. 188°, dessen Pikrat, $C_9H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$, bei 162 bis 163°, odmethylat, $C_7H_{11}.N(CH_3)_3J$, bei 162 bis 163° schmilzt. Die addiert leicht Salzsäure und Brom. Zum Unterschied von den ionsprodukten aus Dimethylamino-1-cyklohepten-3 und Dimethyl- -1-cyklohepten-4 erleiden die Additionsprodukte mit Brom und ure keine Umwandlung in dicyklische Ammoniumverbindungen.

Dimethylamino-1-cyklohepten-3 (Formel 3. oben) entsteht nach mehreren Methoden, allerdings nicht rein, sondern an- end mit geringen Mengen von Dimethylamino-1-cyklohepten-4 reinigt, und zwar 1. durch erschöpfende Methylierung von Tropan:





rch Reduktion von Methyltropin mit Natrium in alkoholischer g, sowie 3. am reinsten bei der Reduktion von Bromtropanbrom- lat mit Zinkstaub oder Natriumamalgam:

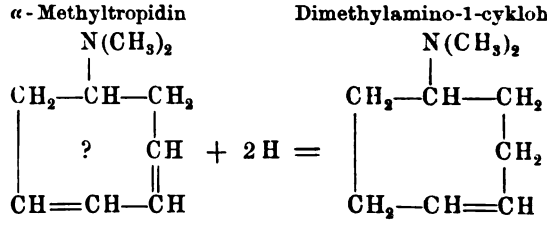


Dimethylamino-1-cyklohepten-3 siedet bei 188 bis 189° und besitzt pez. Gew. $D_4^{14} = 0{,}8899$. Sein Platinsalz, $(C_9H_{17}NH)_2PtCl_6$,

welches in kaltem Wasser wenig löslich ist, schmilzt bei 191 bis das Pikrat, $C_9H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$, bei 157 bis 158°. Die Base leicht Brom- und Chlorwasserstoffadditionsprodukte. Letztere in Tropanhalogenalkylate über (Willstätter).

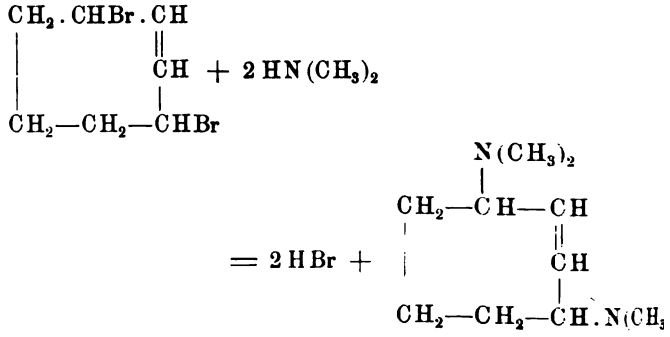
Dimethylamino-1-cyklohepten-4 entsteht in glatter Re bei der Reduktion von α-Methyltropidin mit Natrium in alkohol Lösung (Willstätter):

α-Methyltropidin Dimethylamino-1-cyklohepten-



Die Base siedet bei 189°; $D_4^{14} = 0{,}8866$. Sie addiert leicht Brom Chlorwasserstoff zu Produkten, welche in Tropan- und Tropidinabk linge verwandelt werden können.

Bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Dibrom-1,4-hepten-2 (S. 863) entsteht Tetramethyldiamino-1,4-cy hepten-2, $C_7H_{10}[N(CH_3)_2]_2$:

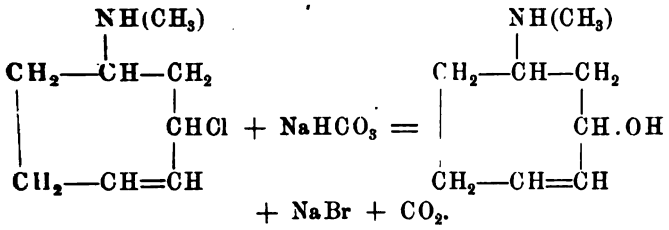


eine ölige Base, die zwischen 225 und 235° siedet. Bei erschöpf Methylierung zerfällt sie in Trimethylamin und Cycloheptatrien (S oder Tropiliden.

Ferner sind Derivate des Cykloheptens, welche zugleich dime lierte Amine und Alkohole darstellen, von Willstätter[1]) erh worden.

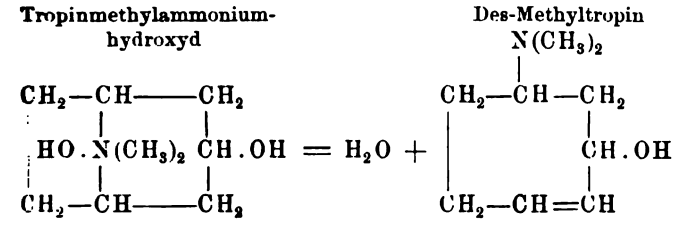
Methylamino-1-cyklohepten-4-ol-3, $C_8H_{15}ON$, entsteh dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt des Methylamino-1-cyklo diëns-2,4 durch Einwirkung von Natriumbicarbonat:

[1]) Ann. Chem. Pharm. 326, 1 (1903)



Produkt siedet unter 12 mm Druck bei 133° und ist ein sehr zähes Öl, welches zum Teil erstarrt. Die feste Base, welche wohl der flüssigen stereoisomer ist, schmilzt bei 103 bis 104°, zieht aus Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure an und ist gegen Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung unbeständig.

Dimethylamino-1-cyklohepten-4-ol-3, $C_9H_{17}ON$, erhielt Ilstätter[1]) bei der erschöpfenden Methylierung des Tropins und nte von ihm Des-Methyltropin genannt:



Die Base destilliert bei 247 bis 248° unter geringer Zersetzung, ersetzt unter 12 mm Druck bei 130 bis 131°. Das Chloroaurat, $_{19}ON.AuCl_4$, ist charakterisch; es entsteht als milchiger Niederlag beim Zusammenmischen der Komponenten und kristallisiert aus er verdünnter Salzsäure in schön ausgebildeten, flächenreichen en vom Schmelzp. 96°. Durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid die Benzollösung der Base entsteht die Benzoylverbindung, deren saures Salz, $C_9H_{16}(O.C_7H_5O)N.HCl$, in Alkohol leicht löslich nd daraus auf Zusatz von Äther in Büscheln feiner Nadeln vom lzp. 171 bis 172° kristallisiert.

Dimethylamino-1-cyklohepten-4-ol-3 oder Des-ψ-Methylin, $C_9H_{17}ON$, welches wohl mit der obigen Base stereomer ist, ht ähnlich wie diese durch erschöpfende Methylierung des mit m stereomeren ψ-Tropins. Die Umsetzung könnte in derselben e wie bei dieser veranschaulicht werden. Das des-ψ-Methyltropin bei 242 bis 244° beinahe ohne Zersetzung, unter 11 mm Druck 28 bis 129°. Das Goldsalz ist ölig. Das salzsaure Salz der oylverbindung, $C_9H_{16}(O.CO.C_6H_5)N.HCl$, welches auf Zusatz Salzsäure zu dem Einwirkungsprodukt von Benzoësäureanhydrid

[1]) Loc. cit.

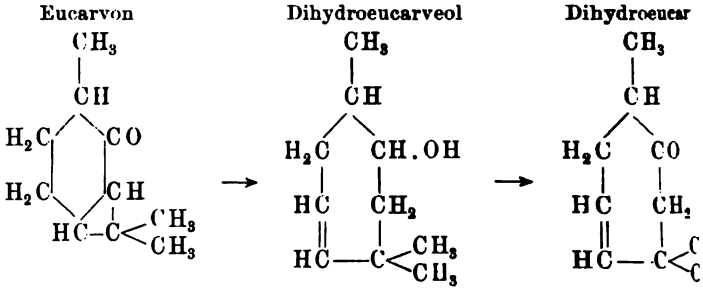
auf die Oxybase entsteht, kristallisiert aus siedendem Alkohol in seitigen Tafeln oder kurzen Prismen vom Schmelzpunkt 166 bis (Willstätter).

Ein Amin der Cycloheptengruppe ist ferner aller Wahrsch keit nach das Dihydroeucarvylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, v v. Baeyer[1]) durch Reduktion des Oxims des Eucarvons, eines un tigten Ketons der Cycloheptanreihe (s. unten) erhielt. Ob in dem dasselbe Kohlenstoffskelett vorhanden, ist unentschieden. Dassel ungesättigt und liefert mit Benzoylchlorid ein Benzoylderivat, $C_{10}H_{17}.NH.CO.C_6H_5$, welches aus Essigester in langen, verfilzten N vom Schmelzp. 155 bis 156° kristallisiert. Von den Derivaten der welche von Wallach und Löhr[2]) dargestellt worden sind, seie geführt das Carbamid, $C_{10}H_{17}.NH.CO.NH_2$, vom Schmelzp bis 126°, das Phenylcarbamid, $C_{10}H_{17}.NH.CO.NH.C_6H_5$ Schmelzp. 142°, sowie das Thiophenylcarbamid, $C_{10}H_{17}NH$ $.NHC_6H_5$, vom Schmelzp. 144 bis 145°; letzteres tritt außerd einer bei 120 bis 121° schmelzenden Modifikation auf.

3. Alkohole.

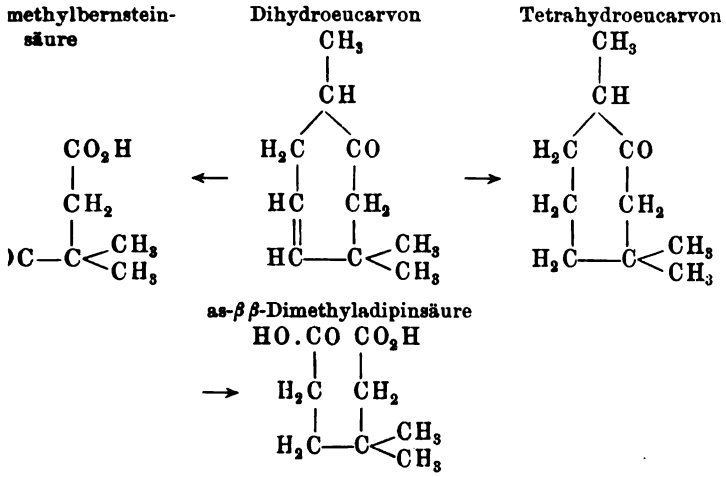
Außer den oben behandelten Aminoalkoholen der Cyclohepta sei hier angeführt:

Dihydroeucarveol, $C_{10}H_{17}OH$, welches v. Baeyer[3]) durc duktion von Eucarvon mit Natrium und Alkohol erhielt, ist ein Öl vom Siedep. 109 bis 110° bei 21 mm Druck und riecht campher Von der Beckmannschen Chromsäuremischung wird der Alkol Dihydroeucarvon (s. unten) oxydiert. v. Baeyer nimmt an, da der Reduktion des der älteren Auffassung nach bicyklischen Euca unter Aufspaltung des Trimethylenringes eine Erweiterung des S ringes zum Siebenring stattfindet, entsprechend den Formeln (vgl. unter Eucarvon[4]):



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 3487 (1894). — [2]) Chem. Cer 1898, I, 573; Ann. Chem. Pharm. 305, 237 (1899). — [3]) Ber. d. deutsch. Ges. 27, 1922 (1894); 31, 2067 (1898). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 339, 94

ztztere Anschauung beruht auf der Tatsache, einerseits, daß Di-ucarvon zu as-Dimethylbernsteinsäure oxydiert wird, und rseits, daß das Keton über das Hydrojodid seines Oxims in Tetra-ucarvon (S. 859), ein gesättigtes Keton, überführbar ist, welches · Oxydation as-$\beta\beta$-Dimethyladipinsäure liefert:

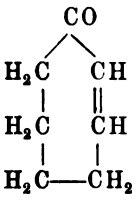


4. Ketone.

opilen, $C_7H_{10}O$, wurde von Ladenburg[1]) aus Dimethyltropin nwendung der Hofmannschen Methode sowie durch Zerlegung thyltropidinjodids gewonnen. Außerdem entsteht der Körper ıydrolytische Spaltung des β-Methyltropidins durch Erwärmen lünnter Salzsäure, Alkalien oder anhaltendes Kochen mit Wasser ag[2]):

$$C_7H_9.N(CH_3)_2 + H_2O = C_7H_{10}O + HN(CH_3)_2.$$

erling faßte das Tropilen als Tetrahydrobenzaldehyd auf. Nach-illstätter[3]) gefunden hatte, daß das Tropin und seine Ab-nge den carbocyklischen Siebenring enthalten, wurde der Körper ungesättigtes Keton der Cycloheptanreihe angesprochen:



Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 2403 (1881); Ann. Chem. Pharm. , 138 (1883). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 3123 (1891). — 31, 1545 (1898); 34, 133 (1901).

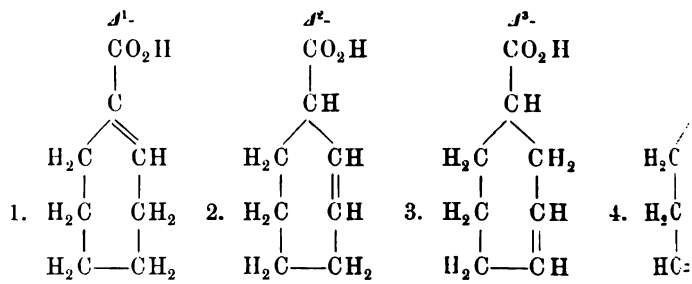
Dafür, daß im Tropilen ein Keton und kein Aldehyd sprechen, außer dem hohen Siedepunkt, folgende Umstände. läßt sich nicht zu Tetrahydrobenzoësäure oxydieren. Mit Ben entsteht eine Benzalverbindung, $C_7H_8(CH.C_6H_5)O$, und e methylenverbindung, $C_7H_8(CH.OH)O$, welche Reaktionen Ketonen, welche die Gruppe $—CH_2.CO—$ enthalten, be worden sind.

Tropilen ist ein leichtes, stark lichtbrechendes Öl von bitte ähnlichem, stechendem Geruch. Es ist in Wasser schwer lösl siedet bei 186 bis 188°. Mit Phenylhydrazin und Hydroxylan stehen unter Wasseraustritt ölige Verbindungen. Mit Natrium tritt es zu einer in schönen Blättchen kristallisierenden Ver zusammen.

Unter den Ketonen des Cykloheptens ist ferner bekannt d genannte Dihydroeucarvon, $C_{10}H_{16}O$, welches als Trin 1,4,4-cyklohepten-5-on-2 aufzufassen ist (siehe oben). E unter 14 mm Druck bei 86 bis 88° und riecht nach Campl Pfefferminze. Sein Oxim ist ölig, liefert aber mit Jodwasserst essig ein schwerlösliches, bei 161° schmelzendes Hydrojodid, :NOH, welches, wie genannt, in Tetrahydroeucarvon überfüh Das Semicarbazon des Dihydroeucarvons schmilzt bei 189 b Mit Natriumnitrit und Salzsäure entsteht leicht ein Nitros welches bei 119 bis 120° schmilzt[1]).

5. Säuren.

Aus dem Cyklohepten leiten sich theoretisch folgende vie carbonsäuren ab:



und in der Tat sind deren vier dargestellt worden, obwohl stitution nur für zwei sicher feststeht.

Cyklohepten-1-carbonsäure-1 (Δ^1-), $C_7H_{11}.CO_2H$ zuerst von Spiegel[2]) durch Einwirkung von alkoholischem

[1]) v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1922 (1894). - Chem. Pharm. 211, 117 (1882); vgl. Buchner, Ber. d. deutsch. c 30, 1949 (1897).

[illegible]-Chlorcycloheptancarbonsäure dargestellt und Suberencarbonsäure genannt. Später erhielten Einhorn und Willstätter[1]) die Säure durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die heiße Lösung der sogenannten p-Methylendihydrobenzoësäure, welche bei der Spaltung des Anhydroecgonins entsteht, hielten sie aber für eine Δ^1-1,4-Äthylcyklopentencarbonsäure. Nachdem Buchner und Jacobi[2]) auf die Ähnlichkeit der letzteren mit der Suberencarbonsäure von Spiegel aufmerksam gemacht hatten, die sich auch in einigen Derivaten abspiegelte, wurde die Identität der beiden Säuren festgestellt.

Die Cyklohepten-1-carbonsäure-1 kristallisiert aus 15 prozentigem Alkohol in winzigen glänzenden Täfelchen, welche bei 51 bis 53° schmelzen.

Der Äthylester, $C_7H_{11}.CO_2C_2H_5$, aus der absolut-alkoholischen Lösung der Säure mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten, ist ein bei 108° (Druck 14 mm) siedendes Öl von intensiv fruchtätherigem Geruch (Buchner und Scheda[3]).

Das Amid, $C_7H_{11}.CO.NH_2$, schmilzt bei 126°.

Cyklohepten-2-carbonsäure-1 (Formel 2. oben), $C_7H_{11}.CO_2H$, stellt die $\Gamma\alpha$-Δ^2-1,4-Äthylcyklopentencarbonsäure dar, welche nach Einhorn und Willstätter[4]) durch Reduktion der p-Methylendihydrobenzoësäure vom Schmelzp. 32° (δ-Cykloheptatriëncarbonsäure) resultiert. Braren und Buchner[5]) erhielten die Säure, neben der als Hauptprodukt entstehenden Cyklohepten-1-carbonsäure-1, bei der Reduktion der aus α-Isophenylessigsäuredihydrobromid erhältlichen, bei 150 bis 151° schmelzenden Bromcycloheptencarbonsäure, sowie durch Reduktion der β-Isophenylessigsäure mit Natriumamalgam. Die rohe Säure destilliert bei 250 bis 253° (Druck 735 mm) und wird durch Verseifen ihres bei 159° schmelzenden Amides, $C_7H_{11}.CO.NH_2$, in reinem Zustande erhalten. Sie wird beim Abkühlen fest und schmilzt bei 18 bis 20°. Die Säure ist gegen Kaliumpermanganat unbeständig und addiert Brom zu einem niedrig schmelzenden Dibromid. Durch Kochen mit Natronlauge wird sie in die Δ^1-Säure umgelagert.

Das Calciumsalz, $(C_8H_{11}O_2)_2Ca + 4H_2O$, kristallisiert aus heißem Wasser in sternförmig gruppierten Nadeln. Das Kupfersalz enthält zwei Mole Kristallwasser.

Eine dritte Cycloheptencarbonsäure wurde von Einhorn und Willstätter bei der Reduktion der δ-Cykloheptatriëncarbonsäure (p-Methylendihydrobenzoësäure) dargestellt und als geometrisch isomer

---

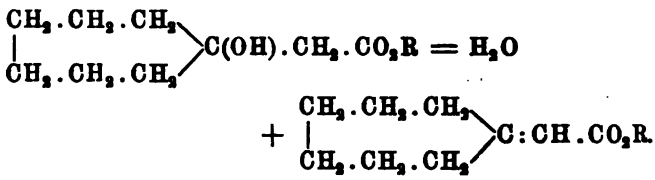
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 2823 (1894); Ann. Chem. Pharm. 280, 136 (1894). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 400 (1898); Buchner, ibid. 32, 705 (1899); vgl. Willstätter, ibid. 31, 1547 (1898); 32, 1638 (1899). — [3]) Ibid. 37, 934 (1904). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 280, 126 (1894); vgl. auch Willstätter, ibid. 317, 204 (1901). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 686 (1900).

mit Cyklohepten-2-carbonsäure-1 gehalten. Von dieser wird sie du ihr bei 185° schmelzendes Amid, $C_7H_{11}.CO.NH_2$, unterschieden.

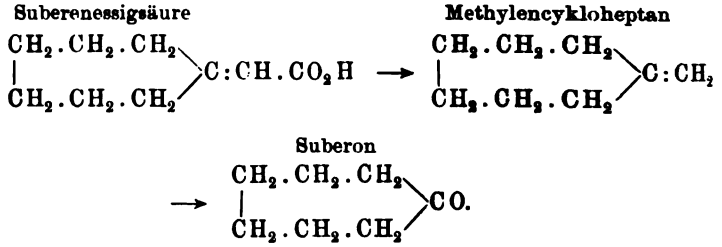
Eine vierte Cycloheptencarbonsäure erhielten Braren u Buchner[1]) bei der Reduktion des Dihydrobromids der α-Isophe essigsäure (S. 878). Sie ist ölig und liefert ein Amid von dem Schme 90 bis 92°.

Verschiedene Bromcycloheptan- und Bromcycloheptc carbonsäuren sind von Einhorn und Willstätter[2]) sowie v Buchner und seinen Schülern[3]) durch Addition von Brom bzw. Br wasserstoff an die Cycloheptadiën- und Cycloheptatriëncarbonsä erhalten worden.

Durch Wasserabspaltung aus dem durch Einwirkung von Zink eine Mischung von Suberon und Bromessigester entstehenden Suber essigmethylester, $C_7H_{12}(OH).CH_2.CO_2CH_3$ (Siedep. 249 bis 25 wird der Methylester der Suberenessigsäure, $C_7H_{12}:CH.CO_2C$ erhalten, welcher bei 125 bis 126° (Druck 13 mm) siedet (Walla und van Beeck-Vollenhofen[4]):



Die zugehörige Säure, Suberenessigsäure, $C_7H_{12}:CH.CO_2H$, wel unter einem Druck von 17 mm bei 158 bis 159° siedet, spaltet bei Destillation unter gewöhnlichem Druck Kohlendioxyd ab und lie Methylencycloheptan, $C_7H_{12}:CH_2$. Letzteres ist ein petroleuma riechendes Liquidum, welches bei 138 bis 140° siedet und das sp Gew. 0,824 bei 20° zeigt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanga liefert der Kohlenwasserstoff reichlich Suberon, woraus seine Konstitut weiter hervorgeht:

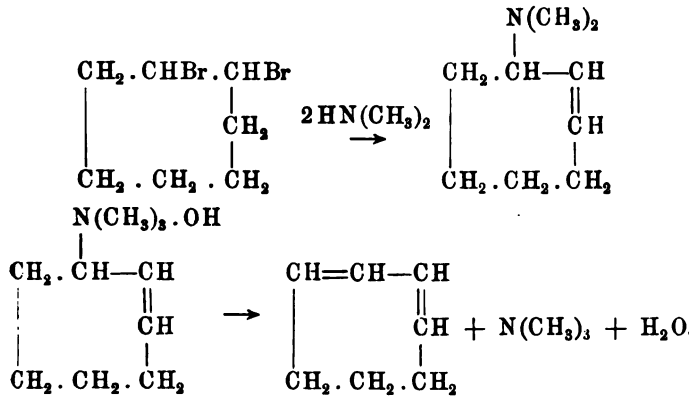


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 685 (1900). — [2]) Loc. cit. — [3]) B d. deutsch. chem. Ges. **30**, 636 (1897); **31**, 2248 (1898). — [4]) Ann. Ch Pharm. **314**, 147 (1901).

C. Cycloheptadiën und Derivate.

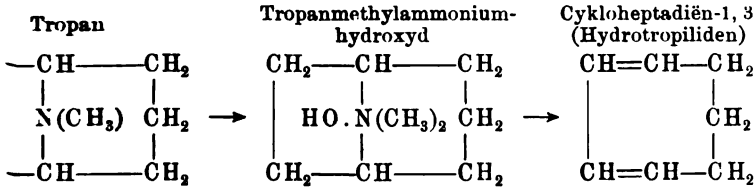
1. Kohlenwasserstoffe.

Cycloheptadiën-1, 3, C_7H_{10}, entsteht nach Willstätter[1]), wenn man das Dibromid des Cycloheptens mit einer Lösung von Dimethylamin in Benzol erwärmt. Als erstes Produkt entsteht dabei Dimethylamino-1-cyklohepten-2 (S. 864), welches bei erschöpfender Methylierung und Destillation des zugehörigen Trimethylammoniumhydroxydes den Kohlenwasserstoff liefert:



Ferner entsteht Cycloheptadiën durch erschöpfende Methylierung des aus Cyklohepten-2-carbonsäure-1-amid entstehenden Amino-1-cycloheptens-2 (Willstätter).

Der Kohlenwasserstoff, dessen Konstitution durch die Synthese festgelegt, zeigte sich identisch mit dem Hydrotropiliden, C_7H_{10}, welches Willstätter[2]) früher durch erschöpfende Methylierung des Tropans erhalten hatte:



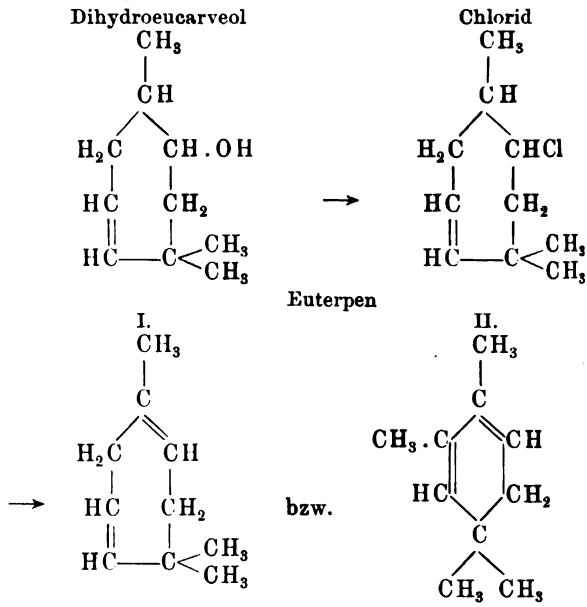
Dagegen ist es nicht mit dem sogenannten Suberoterpen identisch, welches Markownikow[3]) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Cycloheptendibromid erhielt. Der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffes (120 bis 126°) zeigt, daß ein reiner Körper kaum vorliegt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **317**, 204 (1901); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 131 (1901). — [2]) Ibid. **30**, 727 (1897). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 285 (1895); **34**, 904 (1902); Ann. Chem. Pharm. **327**, 67 (1903).

Cycloheptadiën-1,3 siedet bei 120 bis 121°. Es ist eine lichtbrechende Flüssigkeit von intensivem, eigentümlichem, ähnlichem Geruch, der etwas an Petroleum erinnert. Das spez. liegt ungewöhnlich hoch: $D_4^0 = 0{,}8809$. Der Kohlenwasserstof färbt Kaliumpermanganatlösung und Brom momentan und verl sich beim Schütteln mit Bromwasserstoff-Eisessig zu dem Hy bromid, $C_7H_{11}Br$, welches ein süßlich riechendes, im Vakuum unzer destillierendes Öl darstellt. In Chloroformlösung nimmt Cyklohept zwei Atome Brom auf, unter Bildung des Dibrom-1,4-cyklohept (S. 863).

Als Trimethyl-1,4,4-cycloheptadiën-1,5, $C_7H_7(CH_3)_3$, w das Euterpen von v. Baeyer[1]) angesprochen, welches von Dih eucarveol aus über das zugehörige Chlorid (Siedep. 100 bis 110° u 29 mm Druck) entsteht, wenn letzteres mit Chinolin gekocht Außer der entsprechenden Konstitution I. zieht v. Baeyer auch Formel II. in Betracht, da Euterpen nach der Behandlung mit B wasserstoff-Eisessig und Reduktion des Produktes in 1,2-Dimeth äthylbenzol übergeht:

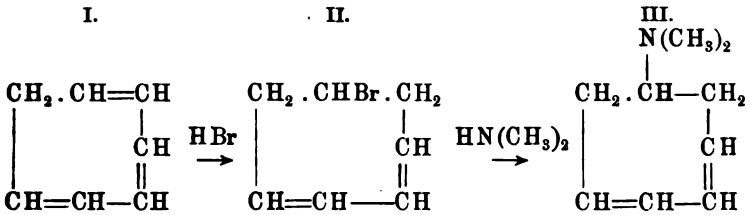


Das Euterpen siedet bei 161 bis 165°. Es liefert bei der dation mit Kaliumpermanganat as-Dimethylbernsteinsäure, w hervorgeht, daß es die gem-Dimethylgruppe enthält. Da die Darste kristallisierter Derivate nicht gelang, so konnte die Einheitlichkei Kohlenwasserstoffes nicht festgestellt werden.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2077 (1898).

2. Amine.

α-Methyltropidin, $C_7H_9.N(CH_3)_2$, welches von Roth in unreinem Zustande durch Destillation von Tropidinmethylammoniumhydroxyd und später von Merling[1]) in derselben Weise rein dargestellt wurde, ist nach den neueren Untersuchungen Willstätters[2]) wahrscheinlich das Dimethylamino-1-cycloheptadiën-3,5. Letzterer Forscher stellte es synthetisch von Cycloheptatriën (I.) ausgehend dar, dessen Hydrobromid (II.) mit einer Benzollösung von Dimethylamin α-Methyltropidin (III.) liefert:



Das α-Methyltropidin siedet unter 10 mm Druck bei 66°, unter 15 mm bei 73°, und besitzt das spez. Gew. $D_4^{14} = 0{,}9125$. Das Platinsalz, $(C_9H_{16}N)_2PtCl_6$, kristallisiert aus Wasser in orangegelben Prismen vom Schmelzp. 172 bis 173°. Das Jodmethylat, $C_7H_9.N(CH_3)_3J$, bildet aus Wasser oder Methylalkohol feine Nadeln, welche bei 162° schmelzen. Beim Erhitzen auf 140 bis 150° unter gewöhnlichem Druck geht α-Methyltropidin in das isomere β-Methyltropidin, $C_7H_9.N(CH_3)_2$, über, welches bei 204 bis 205° siedet und ein stark lichtbrechendes, eigentümlich riechendes Öl vom spez. Gew. 0,922 bei 15° ist. Seine Spaltung in Dimethylamin und Tropilen (Cycloheptenon) wurde schon S. 869 erwähnt.

3. Carbonsäuren.

Von den Cycloheptadiëncarbonsäuren sind acht Isomere zu erwarten, von denen nur zwei dargestellt worden sind.

Cycloheptadiën-2,7-carbonsäure, $C_7H_9.CO_2H$, dürfte eine Substanz sein[3]), welche durch Einwirkung von kochendem Alkali auf Dibrom-1,2-suberancarbonsäure entsteht und bei 49 bis 50° schmilzt.

Eine zweite Cycloheptadiëncarbonsäure, worin die Stellung der doppelten Bindungen nicht bekannt ist, liegt in der Hydrotropilidencarbonsäure, $C_7H_9.CO_2H$, vor, welche Willstätter[4]) durch erschöpfende Methylierung von Hydroecgonidin erhielt. Das Methylhydroecgonidinesterjodmethylat spaltet beim Erhitzen mit 50 proz. Natronlauge Trimethylamin ab und geht unter gleichzeitiger Verseifung in die Hydrotropilidencarbonsäure über:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 3109 (1891). — [2]) Ibid. 34, 136 (1901); Ann. Chem. Pharm. 317, 267 (1901). — [3]) Buchner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 2008, 2243 (1898). — [4]) Ibid. 30, 718 (1897); 31, 2503 (1898).

$$C_7H_{10}<\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\N(CH_3)_3.J\end{matrix} + NaOH = NaJ + C_2H_5.OH + C_7H_9.CO + N(CH_3)_3.$$

Die Säure kristallisiert aus heißem Weingeist in langen, glänzende Kristallnadeln, welche bei 74 bis 75° schmelzen, ist in kaltem Wasser schwer, in heißem beträchtlich löslich und besitzt einen an Hydrobenzoesäure erinnernden Geruch. Sie entfärbt Kaliumpermanganat und verbindet sich leicht mit Bromwasserstoff und Brom. Das Tetrabromid $C_7H_9Br_4.CO_2H$, kristallisiert aus heißer Ameisensäure in glänzenden bei 196 bis 197° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen, die gegen Kaliumpermanganat beständig sind.

Eine Bromcycloheptadiëncarbonsäure, $C_7H_8Br.CO_2H$, stellt das Isophenylessigsäuremonohydrobromid dar, welches bei Auflösen von Isophenylessigsäure in Bromwasserstoff-Eisessig entsteht. Es scheidet sich aus Äther-Ligroin in Kristallen aus, welche bei 12° schmelzen und, in Soda aufgelöst, Kaliumpermanganat sofort entfärben (Buchner[1]).

D. Cycloheptatriën und Derivate.

1. Cycloheptatriën.

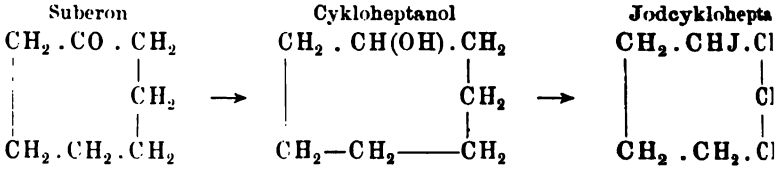
Cycloheptatriën, C_7H_8, ist seit längerer Zeit unter dem Namen Tropiliden bekannt gewesen. Es wurde zuerst von Ladenburg durch Destillation des sogenannten Dimethyltropidinjodids, des Additionsproduktes von Methyljodid an α-Methyltropidin, mit Kali gewonnen:

$$C_7H_9.N(CH_3)_3J + KOH = C_7H_8 + N(CH_3)_3 + H_2O + KJ.$$

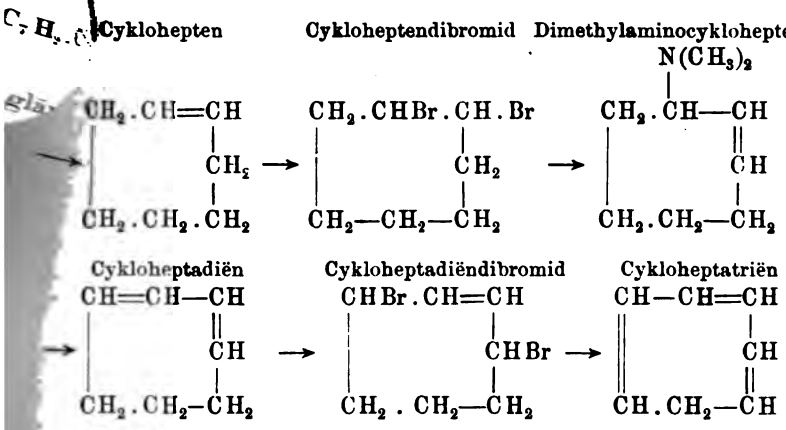
Tropiliden entsteht auch, wie Merling[2]) fand, beim Kochen der wässerigen Lösung des entsprechenden Ammoniumhydroxyds:

$$C_7H_9.N(CH_3)_3OH = C_7H_8 + N(CH_3)_3 + H_2O,$$

und wurde von ihm als Methylendihydrobenzol aufgefaßt. Willstätter stellte später den Kohlenwasserstoff von Suberon ausgehend dar und zeigte, daß die auf den beiden Wegen erhaltenen Substanzen identisch sind. Aus dem Suberon wurde es durch die folgende Reihe von Umwandlungen erhalten:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 636 (1897). — [2]) Ibid. 14, 2403 (1881); Ann. Chem. Pharm. 217, 132 (1883). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 3121 (1891). — [4]) Ibid. 34, 130, 135 (1901); Ann. Chem. Pharm. 317, 2 (1901).



Statt über das Cycloheptanol usw. läßt sich, wie S. 863 und 873 erwähnt, das Cycloheptadiën auch aus dem Amino-1-cyklohepten-2 darstellen. Aus dem Cycloheptadiënbromid (siehe die obige Formelreihe) wird das Cycloheptatriën beim Erhitzen mit Chinolin bei 150 bis 160° glatt erhalten (Willstätter). Ferner entsteht es bei der erschöpfenden Methylierung des Tetramethyldiaminocycloheptens (S. 866).

Cycloheptatriën siedet bei 116° und besitzt das spez. Gewicht $D_4^0 = 0{,}9082$. Von Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird es zu Benzaldehyd und Benzoësäure oxydiert (Merling). In einer Lösung von Schwefelkohlenstoff nimmt Cycloheptatriën zwei Atome Brom auf, unter Bildung des Dibromides, $C_7H_8Br_2$, eines campherartig riechenden Öles, welches im Wasserbade zum Teil in Benzylbromid übergeht:

$$C_7H_8Br_2 = HBr + C_6H_5 . CH_2Br.$$

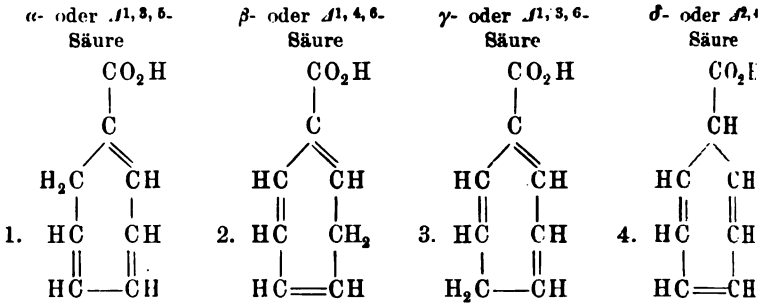
Mit Bromwasserstoff-Eisessig behandelt, geht das Cycloheptatriën in ein Monohydrobromid, C_7H_9Br, und ein Dihydrobromid, $C_7H_{10}Br_2$, über. Ersteres siedet unter 8 bis 9 mm Druck bei 74 bis 75° und ist ein intensiv riechendes Öl; letzteres zeigt unter 15 mm Druck den Siedep. 125 bis 126°, ist ebenfalls ölig und riecht durchdringend. Das Monohydrobromid reagiert mit einer Auflösung von Dimethylamin in Benzol unter Bildung von α-Methyltropidin (S. 875), eine Reaktion, welche für die Konstitution des Cycloheptatriëns und der Verbindungen der Tropingruppe von erheblicher Wichtigkeit ist (Willstätter). Mit Benzophenon bzw. Oxalester läßt sich Cycloheptatriën, trotz der mit dem Cyclopentadiën ähnlichen Konstitution (vgl. S. 576), nicht kondensieren (Thiele[1]).

2. Cycloheptatriëncarbonsäuren.

Von den Monocarbonsäuren des Cycloheptatriëns, $C_7H_7 . CO_2H$, sind alle vier möglichen Strukturisomeren dargestellt worden.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 319, 226 (1901).

Sie sind als α-, β-, γ- und δ-Cycloheptatriëncarbonsäuren bezeich worden und besitzen wahrscheinlich folgende Konstitution (Buchner



Sie sind teils von Einhorn in Gemeinschaft mit Friedländ Tahara und Willstätter als Abbauprodukte der Coca-Alkaloide d gestellt und zunächst als Methylendihydrobenzoësäuren aufgefaßt, te von Buchner, sowie von Buchner und Ling aus der Pseudophen essigsäure, deren Ester durch Einwirkung von Diazoessigester auf Ben entsteht, erhalten worden. Buchner und Willstätter haben d Natur dieser Säuren als Cycloheptanderivate gleichzeitig erkannt.

α-Isophenylessigsäure oder Cycloheptatriën-1, 3, 5-carbo säure-1 (Formel 1. oben), $C_7H_7 . CO_2H$, erhielt Buchner[2]) beim Koch des Pseudophenylacetamids (des Amids der Norcaradiëncarbonsäu siehe dieses) mit Natronlauge, bis kein Ammoniakgeruch mehr wa nehmbar war. Aus der alkalischen Lösung ausgefällt und aus koche dem Wasser umkristallisiert, bildet die Säure flache Nadeln vo Schmelzp. 71°, und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Ami $C_7H_7 . CO . NH_2$, kristallisiert aus kochendem Äther, Benzol oder Essi ester in gelblichen, flachen Nadeln, welche bei 129° schmelzen.

Mit 4 bzw. 8 Tln. Bromwasserstoff-Eisessig in der Kälte behande nimmt die Säure ein bzw. zwei Mole Bromwasserstoff auf. Das Mon hydrobromid, $C_7H_7Br . CO_2H$, schmilzt bei 127°, das Dihydr bromid, $C_7H_9Br_2 . CO_2H$, bei 164; beide sind ungesättigt. Das I hydrobromid liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoholisch Salzsäure Bromcycloheptencarbonsäure (S. 871) bzw. Cycloheptencarbo säure. mit Natrium in amylalkoholischer Lösung Cycloheptancarbo säure (S. 861).

Mit Bromwasserstoff auf 100° erhitzt, geht die α-Cycloheptatrië carbonsäure, teils unter Umlagerung in Dibromtetrahydro-p-toluy säure[3]) (Zersetzungspunkt 164°), zum Teil in ihr gesättigtes Trihydr

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2242; vgl. Willstätter, ibid. 3 2503 (1898). — [2]) Ibid. **30**, 632 (1897); **31**, 2243, 2246 (1898); **33**, 684 (190 — [3]) Vgl. Einhorn und Willstätter, Ann. Chem. Pharm. **280**, 1 (1894).

romid, $C_7H_{10}Br_8.CO_2H$, über. Letzteres bildet nach dem Umkristallisieren aus Äther farblose Rhomben, welche bei 199° unter Zersetzung schmelzen (Buchner[1]).

β-Isophenylessigsäure oder Cycloheptatriën-1, 4, 6-carbonsäure-1, $C_7H_7.CO_2H$, wurde zuerst von Einhorn und Friedländer[2]) durch Kochen des Jodmethylats des Ecgoninäthylesters mit verdünnter Natronlauge dargestellt. Buchner und Lingg[3]) erhielten den Äthylester derselben Säure durch Erhitzen von Pseudophenylessigsäureäthylester (Norcaradiëncarbonsäureäthylester) im evakuierten Rohr auf 150° und daraus die Säure selbst beim Verseifen.

Die β-Cycloheptatriëncarbonsäure schmilzt, über das Amid gereinigt, bei 55 bis 56°, kristallisiert aus Alkohol in Nadeln und ist in Wasser schwer löslich. Der Äthylester, $C_7H_7.CO_2C_2H_5$, siedet unter 15 mm Druck bei 115°, das Amid, $C_7H_7.CO.NH_2$, welches aus Wasser in feinen, glänzenden Nadeln kristallisiert, schmilzt bei 101 bis 102°[4]). Bei der Reduktion der β-Säure entsteht Cyklohepten-2-carbonsäure-1 (S. 871[5]).

Mit Eisessig-Bromwasserstoff tritt sie zu einem Dihydrobromid zusammen, welches mit dem Dihydrobromid der α-Säure identisch ist und bei 164° schmilzt. Mit der berechneten Menge Brom in Eisessiglösung zusammengebracht, entsteht ein Tetrabromid, $C_7H_7Br_4.CO_2H$, welches bei 194° unter völliger Zersetzung schmilzt und auch aus der α-Säure in der gleichen Weise entsteht.

γ-Isophenylessigsäure oder Cycloheptatriën-1, 3, 6-carbonsäure-1, $C_7H_7.CO_2H$ (Formel 3. oben), erhielten Einhorn und Willstätter[4]) durch längeres Kochen der β- und δ-Säure mit alkoholischem Kali. Dies wurde von Buchner[6]) bestätigt, was eine wichtige Stütze für die Identität der aus Cocaïn einerseits und aus Pseudophenylessigsäure andererseits erhaltenen Säuren bildete. Die γ-Säure ist ölig, siedet unter 20 mm Druck bei etwa 160° und erstarrt selbst durch Abkühlen auf — 20° nicht. Das Amid, $C_7H_7.CO.NH_2$, scheidet sich aus Wasser in Öltropfen ab, welche bald zu farblosen, flachen Kristallblättern erstarren, die bei 90° schmelzen.

Die δ-Säure oder Cycloheptatriën-2, 4, 6-carbonsäure-1, $C_7H_7.CO_2H$ (Formel 4. oben), wurde von Einhorn und Tahara[7]) aus dem Jodmethylat des Anhydroecgoninesters (I.) durch die Behandlung desselben mit Silberhydroxyd und Kochen des Zwischenproduktes (II.) mit Alkalilauge:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 636 (1897); 31, 2246 (1898). — [2]) Ibid. 26, 1490 (1893). — [3]) Ibid. 31, 402, 2247 (1898). — [4]) Einhorn u. Willstätter, ibid. 27, 2828 (1894). — [5]) Einhorn u. Willstätter, loc. cit.; Braren und Buchner, ibid. 33, 687 (1900). — [6]) Ibid. 31, 2249 (1898). — [7]) Ibid. 26, 329 (1893); Willstätter, Ann. Chem. Pharm. 317, 204 (1901).

I. II.

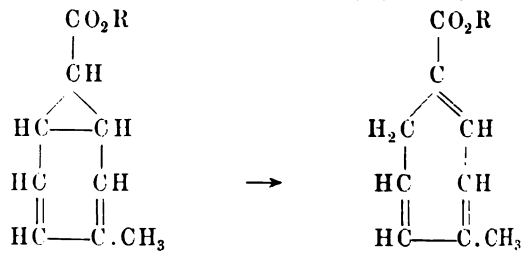
$$HO.(CH_3)_2N.C_7H_9.CO_2.C_2H_5 \longrightarrow (CH_3)_2N.C_7H_8.CO_2H$$
$$\longrightarrow C_7H_7.CO_2H + NH(CH_3)_2$$

erhalten und als p-Methylendihydrobenzoësäure bezeichnet.

Die Säure kristallisiert aus Ligroin, bei starker Abkühlu Lösung, in prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 32°. Sie ist in l Wasser schwer, in heißem leicht löslich und siedet unter 21 mm bei 163,5°. Durch Natriumamalgam wird sie zu Cyklohepten-2-c säure hydriert. Das Amid, $C_7H_7.CO.NH_2$, schmilzt bei 125 bis Das Dibromid, $C_7H_7Br_2.CO_2H$, kristallisiert aus absolutem A in feinen Nädelchen vom Schmelzp. 135°. Beim Erhitzen der Sä Druckrohr mit Bromwasserstoff-Eisessig entsteht p-Toluylsäuredi bromid vom Schmelzp. 153°.

Ein Homologes der oben genannten Säuren bildet die Met cykloheptatriëncarbonsäure, $CH_3.C_7H_6.CO_2H$, welche a rohen, durch Einwirkung von Diazoessigester auf Toluol entstehe Methyl-3-norcaradiëncarbonsäureester abgeschieden wird. Be geren Schütteln desselben mit wässerigem Ammoniak wird n Methylnorcaradiëncarbonsäureester in das Amid verwandelt, w der Ester der Methyl-3-cykloheptatriëncarbonsäureester unang bleibt (Buchner und Feldmann[2]). Beim Verseifen des letzte partieller Ausfällung des Natriumsalzes gelingt es die feste M cykloheptatriëncarbonsäure aus der öligen Rohsäure abzuscheid ist in kaltem Wasser fast unlöslich, kristallisiert aus kochen flachen, bei 107 bis 108° schmelzenden Nadeln und wird vo alkalischer Kaliumpermanganatlösung augenblicklich oxydiert Amid, $CH_3.C_7H_6.CO.NH_2$, scheidet sich aus heißem Wasse tropfen aus, die bald zu langen Nadeln erstarren, welche schmelzen. Die Konstitution der Säure ist nicht festgestellt; könnte die aus folgendem Schema hergeleitete Formel in kommen:

3-Methyl-norcaradiëncarbon-säure-7-ester → 3-Methyl-cykloheptatriën-2,4, carbonsäure-7-ester



[1]) Curtius u. Buchner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 2378 Buchner u. Kurtz, ibid. 29, 106 (1896). — [2]) Ibid. 36, 3509 (19

6. Gruppe des Cyklooktans.

a) Cyklooktanon oder Azelaïnketon, $C_8H_{14}O$.

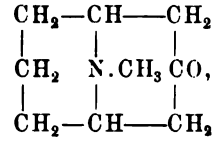
Bei der trockenen Destillation des Kalksalzes der Azelaïnsäure erhielt Mager[1]), außer normalem Heptan, ein bei 180 bis 240° siedendes Öl, aus welchem durch fraktionierte Destillation im Vakuum ein Keton, $C_8H_{14}O$, isoliert wurde. Diese als Azelaïnketon bezeichnete Verbindung siedet unter 23 mm Druck als wasserhelle Flüssigkeit mit pfefferminzartigem Geruch. Sie wird von Salpetersäure energisch oxydiert und geht, mit Kaliumpermanganat behandelt, in eine Säure, $C_8H_{14}O_5$, über, welche gegen 100° schmilzt und als Oxykorksäure angesprochen wurde. Miller und Tschitschkin[2]) destillierten gleiche Anteile Azelaïnsäure und Natronkalk in kleinen Portionen und bestätigten die Bildung des Ketons, welches, über das Oxim gereinigt, Verbindungen mit Natriumbisulfit lieferte. Schon die bei 180 bis 200° siedenden Anteile haben die für Azelaïnketon berechnete Zusammensetzung, aber erst die über 200° siedenden Fraktionen gaben bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure Korksäure, woraus der Siedepunkt des Ketons zu 205° geschätzt wurde. Die Existenz des Cyklooktanons, welches im Vergleich mit den niedrigeren Ringhomologen in weit geringerer Menge entsteht, scheint demnach gesichert.

Andere Derivate des Cyklooktans sind aus dem Azelaïnketon nicht dargestellt worden.

Dagegen haben Versuche von Buchner und Scheda[3]) ergeben, daß Cyklohepten-1-carbonsäureester und Diazoessigester unter Bildung von Verbindungen reagieren, welche ungesättigt sind und allem Anschein nach den Cyklooktanring enthalten. Diese Verbindungen sind noch nicht in reinem Zustande isoliert worden.

b) Ungesättigte Verbindungen der Cyklooktanreihe.

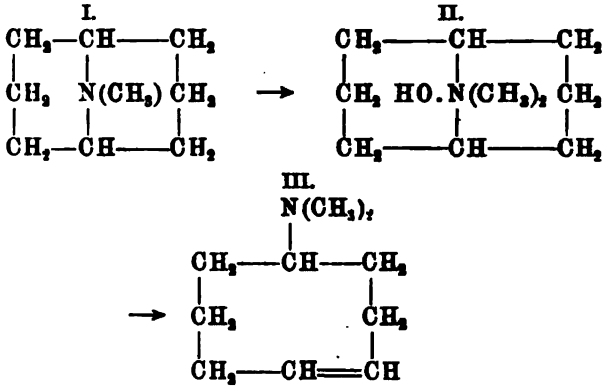
Nachdem es der experimentellen Kunst Willstätters gelungen war, vom Tropin ausgehend eine größere Anzahl von Cycloheptanderivaten von verschiedenem Sättigungsgrad zu gewinnen (S. 854 ff.), hat derselbe Forscher zusammen mit Veraguth[4]) in der allerletzten Zeit Versuche veröffentlicht, welche unter Anwendung eines Kernhomologen des Tropinons, des in der Rinde des Granatbaumes vorvommenden Alkaloides Pseudopelletierin oder Methylgranatonin von der Formel



[1]) Ann. Chem. Pharm. 275, 363 (1893). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 414 (1899); Chem. Centralbl. 1899, II, 181. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 931 (1904). — [4]) Ibid. 38, 1975, 1984 (1905).

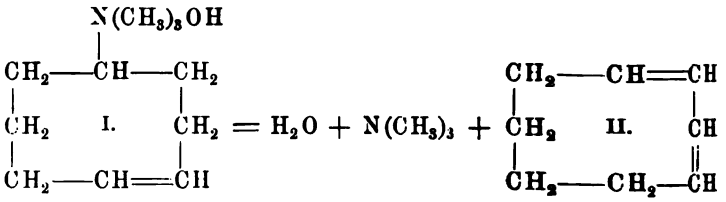
die Darstellung ähnlicher Derivate der Cyklooktanreihe bezweckte. Die Hauptergebnisse dieser Untersuchungen werden im folgenden erläutert.

Die durch Reduktion von Methylgranatonin[1]) erhaltene sauerstofffreie Stammsubstanz derselben, das N-Methylgranatanin (I.), geht bei erschöpfender Methylierung in die Ammoniumbase (II.) über, welche bei der Destillation in Wasser und *Δ⁴-des*-Dimethylgranatanin (III.) zerfällt:



Δ⁴-des-Dimethylgranatanin oder Dimethylamino-1-cyklookten-4, $C_8H_{13}.N(CH_3)_2$, welches dem *Δ²*-Methyltropan (S. 88 entspricht, ist ein farbloses Öl von narkotischem Geruch, welches bei 89,5 bis 92° unter 14,5 mm Druck siedet und die Dichte $D_4^0 = 0{,}9$ besitzt. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und in schwefelsaurer Lösung gegen Kaliumpermanganat unbeständig. Das Pikrat schmilzt bei 155°, das Chloroaurat ist ölig, das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{19}.HCl)_2PtCl_4$, kristallisiert aus Wasser in breiten Spießen vom Schmelzpunkt 178 bis 180° unter Zersetzung.

Mit Methyljodid tritt die Base zu dem leichtlöslichen Jodmethylat $C_8H_{13}.N(CH_3)_3J$, zusammen, welches bei 264° unter Zersetzung schmilzt. Wird dasselbe mit Silberoxyd behandelt, und die eingeengte Lösung des Ammoniumhydroxyds (I.) destilliert, so zerfällt es nach folgender Gleichung:



unter Bildung von

[1]) Ciamician u. Silber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2750 (1893); Piccinini, Gazz. chim. Ital. **32**, I, 260 (1902).

Cyklooktadiën-1, 3, C_8H_{12} (Formel II.). Dieser Kohlenwasserstoff könnte seiner Bildung nach entweder Cyklooktadiën-1, 4 oder Cyklooktadiën-1, 5 sein, doch ist nach Willstätter und Veraguth die Annahme der Stellung 1, 3 für die Äthylenbindungen ebenso berechtigt, da bei der analogen Verwandlung von Tropan zum Cycloheptadiën die Doppelbindungen in die konjugierte Stellung wandern.

Cyklooktadiën läßt sich unter gewöhnlichem Druck nicht destillieren, weil es dabei rasch und explosionsartig polymerisiert wird, wohl aber geht es unter 16,5 mm Druck bei 39,5° als leichtflüssiges Öl vom spez. Gew. $D_4^0 = 0{,}889$ über. Der Kohlenwasserstoff besitzt einen höchst penetranten Geruch, wird in alkoholischer Lösung von konzentrierter Schwefelsäure orangegelb gefärbt und entfärbt Kaliumpermanganat momentan.

Auch bei gewöhnlicher Temperatur wird Cyklooktadiën schnell und vollständig polymerisiert. Dabei entsteht das **Dicyklooktadiën**, $C_{16}H_{24}$, welches aus niedrig siedendem Gasolin oder Äther in dünnen, zu Rosetten angeordneten Blättchen kristallisiert, welche bei 106° erweichen und bei 114° schmelzen. An der Luft verharzt es unter Sauerstoffaufnahme. Das Polymerisationsprodukt des Cyklooktadiëns in der Hitze besteht aus einem höheren **Polymeren**, $(C_8H_{12})x$, welches fest und pulverförmig ist.

Cyklooktadiën nimmt Brom begierig auf, jedoch immer unter gleichzeitiger Bromwasserstoffentwickelung. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum läßt sich aus dem Produkt ein bei 142 bis 143° (Druck 14 mm) siedendes **Dibromid**, $C_8H_{12}Br_2$, und ein **Bromcyklooktadiën**, $C_8H_{11}Br$, welches unter 17 mm Druck bei 93,5 bis 94,5° siedet, gewinnen. Beide stellen allem Anschein nach Gemische von Stereomeren, vielleicht auch von Stellungsisomeren dar. Beim Erhitzen mit Chinolin, zwecks Verwandlung in ein Cyklooktatriën, wurden Produkte erhalten, welche nur zum Teil aus letzterem bestehen. Reiner wurde das

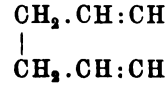
Cyklooktatriën, C_8H_{10}, nach der Methode der erschöpfenden Methylierung erhalten. Es wurde das oben genannte Gemisch vom Cyklooktadiëndibromid und dem Bromcyklooktadiën mit einer Benzollösung von Dimethylamin auf 130 bis 140° erhitzt, und die erhaltenen Amine, von der Zusammensetzung $C_8H_{11}.N(CH_3)_2$, welche unter 11 mm Druck bei 64 bis 79° übergingen, in die Jodmethylate, $C_8H_{11}.N(CH_3)_3J$, verwandelt, von denen zwei, ein in Chloroform und Alkohol schwer und ein in diesen Solventien sowie in Wasser sehr leicht lösliches, erhalten wurden. Wird das aus dem leicht löslichen Jodmethylat erhaltene Ammoniumhydroxyd, $C_8H_{11}.N(CH_3)_3.OH$, destilliert, so entsteht das Cyklooktatriën im Zustande annähernder Reinheit.

Letzteres siedet unter 13 mm Druck zwischen 36 und 40°, besitzt einen angenehm süßlichen Geruch und erinnert auch in anderer Hinsicht an Cycloheptatriën, so in der totalen Unbeständigkeit gegen Kaliumpermanganat und in der Orangefärbung mit alkoholischer Schwefelsäure.

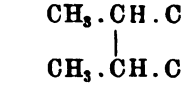
viel zäheren Widerstand entgegensetzt Sechs- und Siebenring.

Als doppelt ungesättigte Verbindungen der ferner (vgl. jedoch unten) folgende drei Kohlenwas worden, die von Doebner[1]) durch Destillation v Sorbinsäure und Cinnamenylakrylsäure mit Baryt

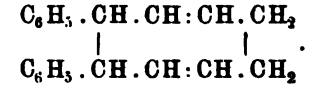
Cyklooktadiën-3, 7



Dimethyl-1, 2-cy



Diphenyl-1, 2-cyklooktadiën-3, 7



Cyklooktadiën-3, 7 (?), C_8H_{12}, aus der β-V aromatisch riechendes, bei 50 bis 52° unter 17 mm welches die Dichte 0,8564 bei 20,7° zeigt.

Dimethyl-1, 2- und Diphenyl-1, 2-cyklool und $C_8H_{10}(C_6H_5)_2$, sieden, ersteres unter 15 mm (Dichte = 0,8623 bei 13°), letzteres bei 204 bi Druck (Dichte = 1,018 bei 15,3°). Sie entstehe Art aus Sorbinsäure bzw. Cinnamenylakrylsäure.

Da diese Kohlenwasserstoffe kein Brom a sind dieselben allem Anschein nach tricyklisch ge oktadiën ist außerdem gegen Kaliumpermanganat

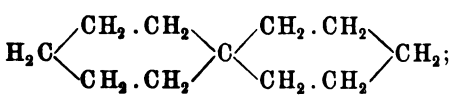
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2129, 2538 Staudinger, ibid. 36, 4318 (1903).

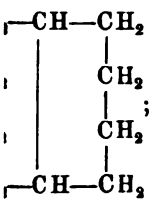
Dritter Abschnitt.

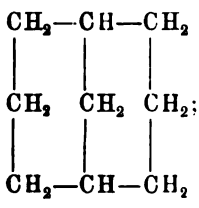
Bicyklische Verbindungen.

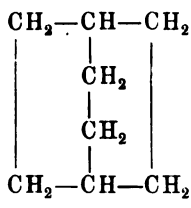
1. Einleitung.

Die Verbindungen, welche zwei miteinander kombinierte[1]) carbo-ische Ringkerne enthalten, sind unter den alicyklischen Verbindungen weitem nicht so zahlreich vertreten wie die einkernigen, doch cht in betreff der Gliederzahl der beteiligten Ringkerne eine größere echselung. Theoretisch liegt für jeden einfachen alicyklischen Kern Möglichkeit vor, mit jedem anderen existenzfähigen carbocyklischen kombiniert aufzutreten. Wenn auch alle denkbaren Kombinationen uf weiteres nicht verwirklicht worden sind, so ist doch eine be-htliche Anzahl derselben bekannt. Die Zahl wird außerdem durch echselnde Anzahl der für die beiden Ringsysteme gemeinsamen enstoffatome vermehrt. An zwei kombinierten Cyklohexankernen nten beispielsweise ein, zwei, drei oder vier Kohlenstoffatome be-gt sein, wie folgende Formelbilder zeigen:









[1]) Ein Doppelkern wird als „kombiniert" bezeichnet, wenn ein r mehrere Kohlenstoffatome für beide Kerne gemeinsam l, zum Unterschied von den „miteinander verbundenen" Ringkernen, bei a Verbindung je ein Kohlenstoffatom der beiden Ringe direkt zusammen-ten sind, wie z. B. im Cyklohexylcyklohexan, $C_6H_{11} \cdot C_6H_{11}$.

mit drei Doppelbindungen werden auch die so
bindungen[1]) gerechnet, die einen Benzolkern
Kern in Stellung 1, 2 kombiniert enthalten. (
lich Benzolverbindungen sind, gehören sie näml
nach, auch zu den alicyklischen Verbindungen.

2. Nomenklatur.

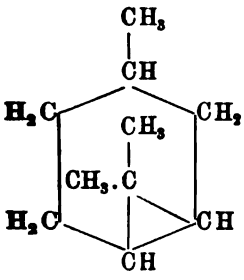
Bis auf weiteres ist die Nomenklaturfrag
Verbindungen der alicyklischen Reihe überhaupt
Bezeichnungen in den einzelnen Gruppen liegt
name irgend einer bekannteren Verbindung
und da die Zahl der Glieder gewöhnlich nicht gr
besonderen Schwierigkeiten.

Für die zahlreicher vertretenen Gruppen, w
verwandt sind, wird dagegen schon eine ratio
gewandt. Es sind dies 1. die Kombination de
dem Cyklohexan: die **Carangruppe**, deren
Keton Caron herrührt; 2. die Kombination de
des Cyklohexans mit drei gemeinsamen
Pinangruppe (Hauptrepräsentant das Terpen Pi
zweier Cyklopentankerne, mit drei Kohlens
die **Camphangruppe** (Hauptvertreter das Keton
Gruppen sind drei Kohlenstoffatome in Form von M
der bicyklischen Systeme vorhanden. Man bez
Caran, Pinan und Camphan entsprechenden, noch
lierten Kohlenwasserstoffe mit den für entmethy
gebräuchlichen Namen Norcaran, Norpinan
Nachstehend ist die Konstitution der Stammkohlen

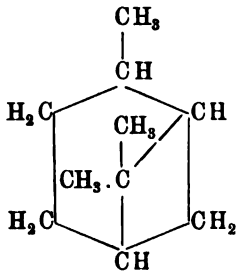
Nomenklaturschema mit Ziffern für die Derivate angefügt ist, angegeben worden:

1. Carangruppe: **2. Pinangruppe:** **3. Camphangruppe:**

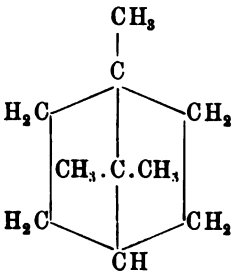
Caran



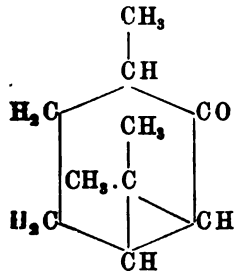
Pinan



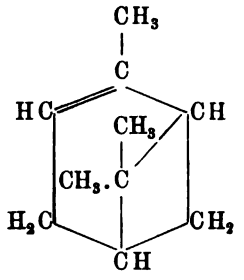
Camphan



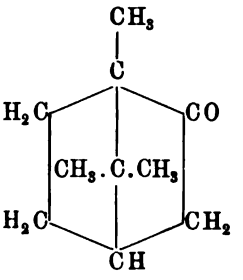
Caron



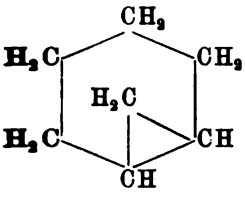
Pinen



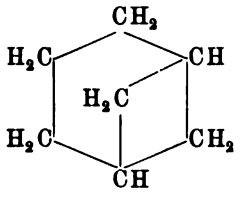
Campher



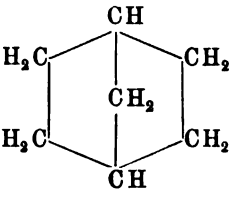
Norcaran



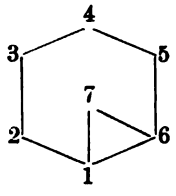
Norpinan



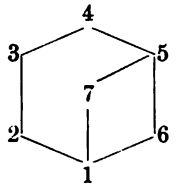
Norcamphan



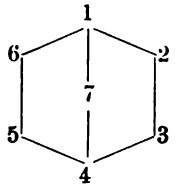
Zifferschema



Zifferschema



Zifferschema



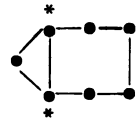
Dieser Bezeichnung nach wäre z. B. das Caron Trimethyl-4, 7, 7-norcaranon-5, das Pinen Trimethyl-4, 7, 7-norpinen-3 und der Campher Trimethyl-1, 7, 7-norcamphanon-2.

Um den früher oder später sich einstellenden Bedürfnissen einer auf allgemeinen Prinzipien beruhenden Nomenklatur zu genügen, hat

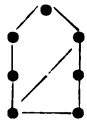
v. Baeyer[1]) eine Reihe von Vorschlägen für bicyklische Systeme macht, die an dieser Stelle kurz wiedergegeben werden sollen[2]). betreffen weder solche Systeme („Biscyklane"), welche kein be Ringen gemeinschaftliches Kohlenstoffatom, z. B. Diphenyl enth noch diejenigen („Spirocyklane" von „spira," die Brezel) mit ei beiden Ringen gemeinsamen quaternären Kohlenstoffatom, da die No klatur dieser Klassen keinen Schwierigkeiten begegnet, sondern Syst in denen zwei oder mehr beiden Ringen gemeinschaftliche Ko stoffatome vorhanden sind.

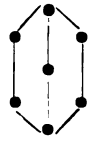
Jeder gesättigte bicyklische Kohlenwasserstoff enthält zwei ter Kohlenstoffatome, welche dreimal entweder direkt oder durch zwis gelagerte, brückenartig angeordnete Kohlenstoffatome miteinander bunden sind. Diese Brücken werden durch die Anzahl der an beteiligten Kohlenstoffatome bezeichnet, und zwar bedeutet die Z die direkte Verbindung der beiden tertiären Atome, die Zahl 1 die Zwis lagerung eines Atoms usw. Die Konstitution eines jeden bicykli Kohlenwasserstoffs kann durch drei Zahlen, welche die Anzah Brückenkohlenstoffatome angibt, bezeichnet werden. Diese drei Z welche in eckigen Klammern eingeschlossen werden, heißen die „Ch teristik" des bicyklischen Systems. Der Kohlenwasserstoff mit Ringatomen wird Bicyklopentan, der mit sechs Bicyklohexa genannt, und die Charakteristik wird in den Namen eingefügt.

Als Beispiel sei das Norcaran (siehe oben) angeführt, in we die beiden tertiären Kohlenstoffatome durch Sterne bezeichnet w

I. 

Da eine Ringverbindung direkt ist, die Zahl der Glieder die zweite dagegen aus einem, die dritte aus vier Kohlenstoffa besteht, so ist die Charakteristik des Norcarans [0, 1, 4] und sein Bicyklo-[0, 1, 4]-heptan. Den übrigen drei möglichen Bi heptanen:

II. 

III. 

IV.

von denen II. bisher nicht repräsentiert ist, III. bzw. IV. Norcan und Norpinan darstellen, kämen die Bezeichnungen: für II. Bic [0, 2, 3]-heptan, für III. Bicyklo-[1, 2. 2]-heptan; für IV. Bic [1, 1. 3]-heptan zu.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3771 (1900). — [2]) Auf einen Vorschlag von M. Richter, (ibid. **29**, 586 [1896]) wird hier nur hinge

Um die Stellung der Substituenten anzugeben, wird ein tertiäres
enstoffatom als 1. bezeichnet, bei der weiteren Zählung durchläuft
zuerst die längste, dann die mittlere und endlich die kürzeste
ke unter Überspringung des Anfangspunktes. Als Beispiele seien
Zifferschemas, welche oben (S. 887) für die Numerierung in der
n-, Pinan- und Camphangruppe angewandt worden sind, angeführt.
weifelhaften Fällen wählt man unter den beiden tertiären Kohlen-
atomen den Anfangspunkt der Numerierung derart aus, daß der
stituent die kleinmöglichste Zahl, wenn nur eine Substitution statt-
et, und bei zwei Substitutionen die leichtere Gruppe die kleinere
erhält.

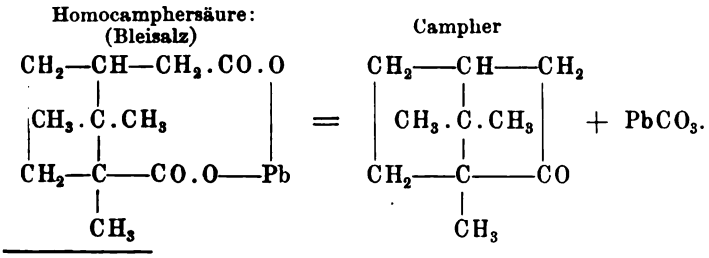
3. Synthesen bicyklischer Verbindungen.

Diejenigen Methoden, welche entweder durch direkte Substitution
Nitrierung, Halogenisierung) oder unter Umbildung bzw. Umtausch
r Gruppe in eine andere (Reduktion eines Nitroderivates, Alkohol-
ung aus einem Amin usw.) zur Bildung von Derivaten bicyklischer
per führen, sind schon unter den allgemeinen Darstellungsmethoden
02 ff.) angeführt worden. Es genügt daher, hier diejenigen Reaktionen
besprechen, welche eine Synthese des bicyklischen Kernes herbei-
en.

*1. Synthesen durch Ketonbildung aus monocyklischen Dicarbon-
en.*

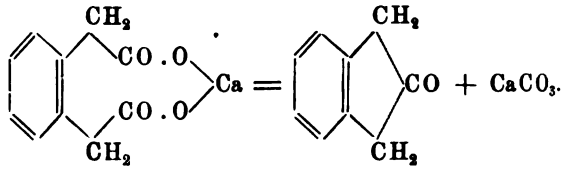
Diese Reaktion entspricht der Synthese monocyklischer Ketone aus
zweibasischen Fettsäuren (S. 411). Wird von einer monocyk-
hen Dicarbonsäure ausgegangen, welche zu einer neuen Ring-
eßung geeignet ist, so wird bei der trockenen Destillation des
k- oder Bleisalzes ein bicyklisches Keton erhalten.

Die Reaktion wurde zuerst 1887 von Haller[1]) zur partiellen
hese des Camphers aus Homocamphersäure benutzt und 1896 von
[2]) sowie von Bredt und Rosenberg[3]) näher beschrieben. Sie
t nach folgender Gleichung statt:

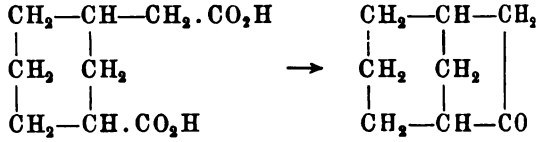


[1]) Revue Scientifique, Oktober 1887, nach einer an die Société chimique
aris den 2. Juni gemachten Mitteilung. — [2]) Compt. rend. 122, 446
); Bull. soc. chim [3] 15, 324, 342 (1896). — [3]) Ann. Chem. Pharm.
1 (1896).

Zu dieser Reihe gehört ferner die Bildung von β-Hydrindon d trockene Destillation des Kalksalzes der o-Phenylendiessigsäure (Sch



In der gleichen Weise gelangten Komppa und Hirn[2]) aus H isophtalsäure zu dem Bicyklo-[1, 2, 3]-oktanon-6:

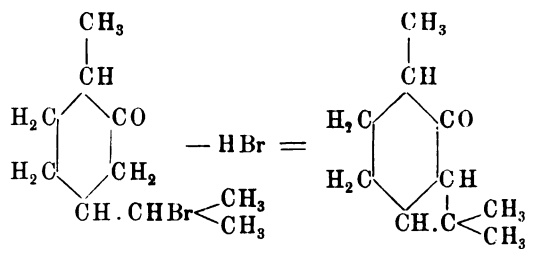


Bis auf weiteres ist also nur in der angegebenen Art die Bi eines neuen Fünfringes, aber sowohl von einer Cyklopentan- wi einer Cyklohexandicarbonsäure ausgehend, verwirklicht worden[3]).

2. Durch Halogenwasserstoffabspaltung.

Die bei aliphatischen Halogenverbindungen unter geeignete dingungen unter Halogenwasserstoffabspaltung auftr Ringschließung (S. 420) ist vereinzelt auch bei monocyklischen bindungen mit Seitenketten beobachtet worden. Der resulti Körper ist dann bicyklisch gebaut.

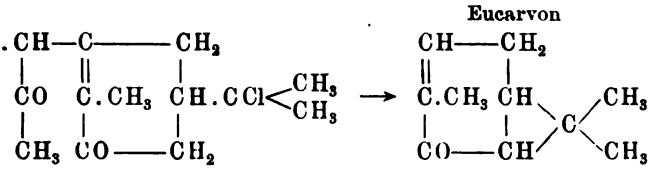
In der angegebenen Art gelangte v. Baeyer[4]) vom Br menthanon-2 oder Hydrobromdihydrocarvon durch Behandlun methylalkoholischem Kali zu dem Caron:



Ähnlich erhielten Rabe und Weilinger[5]) durch Einwirkun wässerig-alkoholischer Kalilauge auf Chlortetrahydrocarvonylacet ester neben Acetessigester Eucarvon (vgl. auch unter diesem):

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 222 (1893); vgl. Wislicenu Benedikt, Ann. Chem. Pharm. **275**, 351 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. Ges. **36**, 3610 (1903); Hirn, Dissert. Helsingfors 1905. — [3]) Vgl. Zelin Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3801 (1901). — [4]) Ibid. **27**, 1915 (1894) 639, 1586 (1895); **29**, 3 (1896). — [5]) Ibid. **36**, 234 (1903).

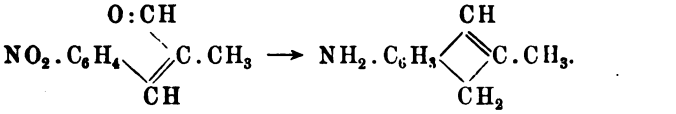


Daß die erneute Ringschließung gerade in diesen Fällen so leicht eintritt, obwohl die Gelegenheit zur Bildung einer doppelten Bindung ebendem vorhanden ist, dürfte auf dem auflockernden Einfluß der Ketongruppe auf das benachbarte Wasserstoffatom beruhen.

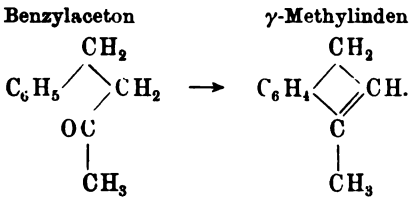
3. Durch Wasserabspaltung.

Derivate des Benzocyklopentadiëns oder Indens entstehen vergleichnismäßig leicht aus den meisten Benzolderivaten des Typus $C_6H_5.C.C.CO.R$, welche also eine Seitenkette von wenigstens drei Kohlenstoffatomen mit einem Sauerstoffatom am dritten derselben enthalten.

Es gehen z. B. die m-nitrierten α-Alkylzimtaldehyde bei der Reduktion in Amino-β-alkylindene über (v. Miller und Kinkelin[1]):



Ferner spalten Ketone, welche wie Benzylaceton und Benzylacetessigester, den obigen Bedingungen begnügen, beim Erwärmen mit Schwefelsäure leicht unter Ringschließung Wasser ab (Roser[2]), z. B.:

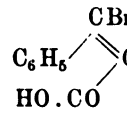


Dagegen reagieren weder Zimtsäure und Hydrozimtsäure, noch Zimtaldehyd. Ist aber die Seitenkette oder der Benzolkern in der Zimtsäure substituiert, oder kommen in dem Benzolkern der Hydrozimtsäure Halogen- oder Nitrogruppen vor, so entstehen bei der Behandlung mit heißer Schwefelsäure Indone bzw. Hydrindone. Auch die alkylsubstituierten Hydrozimtsäuren liefern alkylierte Hydrindone[3]), z. B.:

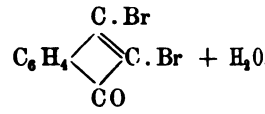
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1249, 1520 (1886); v. Miller und Rohde, ibid. **22**, 1830 (1889). — [2]) Ibid. **20**, 1574 (1887); Ann. Chem. Pharm. **247**, 157 (1888); vgl. v. Miller u. Rohde, loc. cit. — [3]) Roser, loc. cit.; sowie Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2095 (1892); Liebermann und Hartmann, ibid. **25**, 2128 (1892).

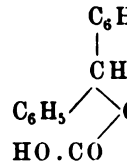
Dibromzimtsäure



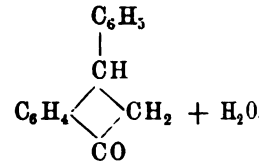
Dibromidon



α-Phenylhydrozimtsäure

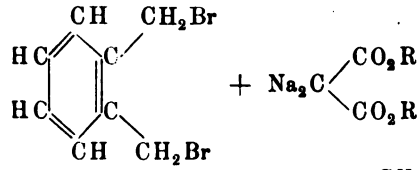


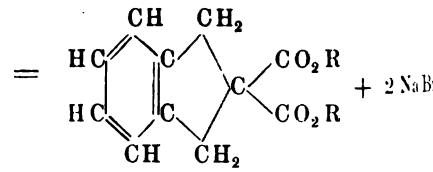
α-Phenylhydrindon



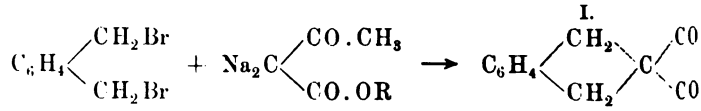
4. Durch die Malonsäureester- und Acetessigestersynthese.

Auch in der bicyklischen Reihe wiederholt sich die Ri schließung unter Anwendung der Methode von Perkin (S. 417). Somit erfolgt z. B. durch Einwirkung von o-Xylylenbr auf Dinatriummalonsäureester die Bildung von Hydrindendicarbonsä ester (v. Baeyer und Perkin[1]):



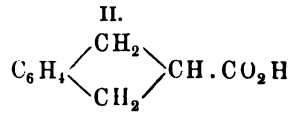


Durch Verseifung und Kohlendioxydabspaltung aus der Dica säure resultiert die Hydrindencarbonsäure. Dieselbe (II.) entsteht d durch Säurespaltung aus der Hydrindenmethylketoncarbonsäureest welche aus o-Xylylenbromid und Dinatriumacetessigester erhalten



I.

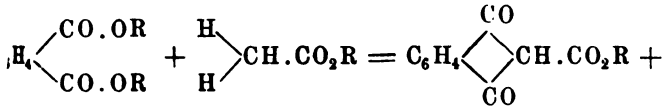
II.



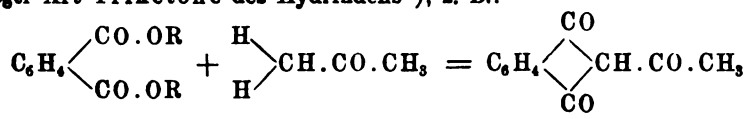
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 125 (1884); **Scherks**, ibid. 1 (1885).

5. Durch die Claisensche Reaktion aus o-Phtalsäureester.

Diketoderivate des Hydrindens entstehen durch Kondension von o-Phtalsäureester mit Fettsäureestern in Gegenwart von Natriumäthylat (W. Wislicenus[1]), z. B.:



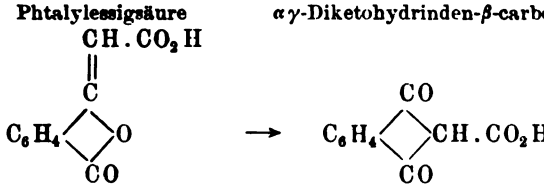
Unter Anwendung von Ketonen liefert Phtalsäureester in analoger Art Triketone des Hydrindens[2]), z. B.:



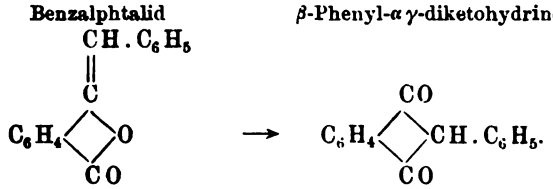
6. Bildung von Diketohydrindenen aus den isomeren Alkylidenphtaliden.

Die genannten Verbindungen erleiden, wie Gabriel[3]) gefunden hat, unter Einwirkung von Natriumäthylat, eine eigentümliche Umlagerung im Diketohydrindenderivate:

Phtalylessigsäure — $\alpha\gamma$-Diketohydrinden-β-carbonsäure



Benzalphtalid — β-Phenyl-$\alpha\gamma$-diketohydrinden



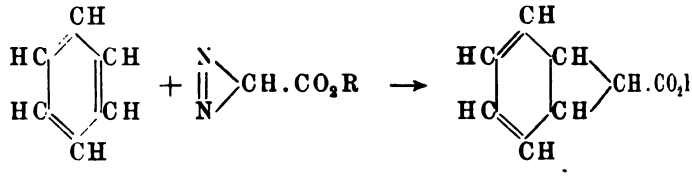
7. Synthesen von Norcaradiëncarbonsäuren nach Buchner.

Die für die Chemie der Cyklopropanderivate wichtige Synthese derselben durch Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte Verbindungen der Fettreihe (S. 82 u. 421), ist auch für die Benzolkohlenwasserstoffe anwendbar. Es entsteht, wie Curtius und Buchner[4]) fanden, z. B. aus Benzol die Pseudophenylessigsäure. Diese ist nach Buchners[5]) späteren Arbeiten als Norcaradiëncarbonsäure aufzufassen,

[1]) Ann. Chem. Pharm. **246**, 347 (1888); **252**, 72 (1889). — [2]) Schwerin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 104 (1894). — [3]) Gabriel und Neumann, ibid. **26**, 951; Nathanson, ibid. **26**, 2576 (1893). — [4]) Ibid. **18**, 2377 (1885). — [5]) Ibid. **29**, 106 (1896); **30**, 632 (1897); **31**, 2241 (1898); **33**, 684 (1900); Braren und Buchner, ibid. **33**, 3454 (1900); **34**, 982 (1901).

welche aus einem ungesättigten Cyklohexanring und einem damit k binierten Cyklopropanring besteht:

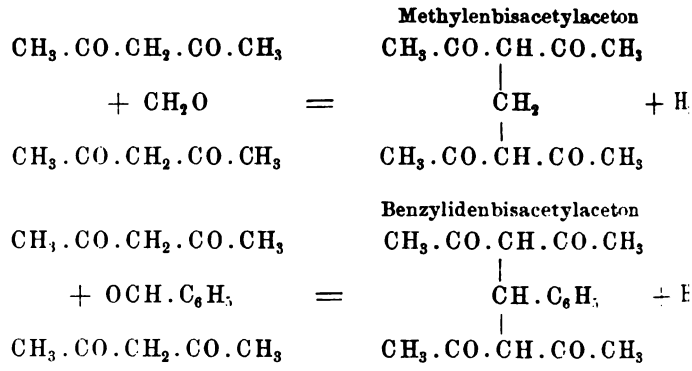
Benzol Diazoessigester Norcaradiëncarbonsäureeste



Auch Toluol kondensiert sich in ähnlicher Weise mit Diazoe ester [1]).

8. Durch intramolekulare Wasserabspaltung aus aliphatischen 1, 5-diketonen.

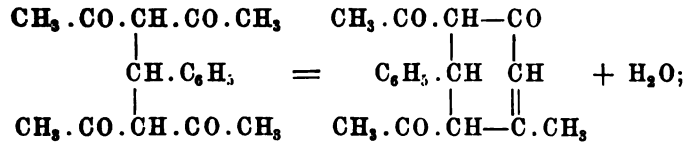
Die aliphatischen 1, 5-Diketone, welche Methyl an dem Car enthalten, gehen, wie schon früher (S. 413) erörtert, leicht unter W abspaltung in ungesättigte Monoketone der Cyklohexanreihe Diese Reaktion läßt sich, wie Knövenagel [2]) gezeigt hat, mal bei Tetraketonen durchführen, welche 1, 5-Ketogruppen mal in ihrem Molekül enthalten. Solche Tetraketone entstehen durch Kondensation von Acetylaceton mit Aldehyden in Gegenwa organischen Basen, z. B. mit Formaldehyd und Benzaldehyd:



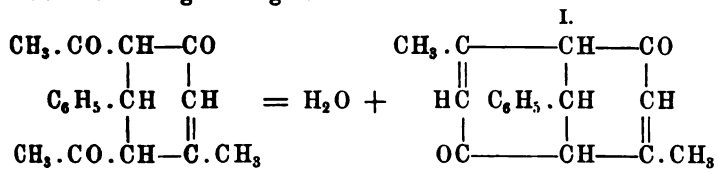
Die in dieser Art gewonnenen Tetraketone gehen, durch Einl von Chlorwasserstoff in ihre absolut alkoholische Lösung, bzw. Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, direkt in die bicykl Ketone über. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die C formlösung des Benzylidenbisacetylacetons findet zunächst die eine schließung statt:

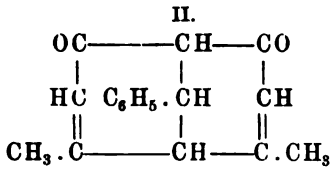
---

[1]) Buchner und Feldmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36 (1903). — [2]) Knövenagel und Werner, Ann. Chem. Pharm. 2 (1894); Knövenagel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2136 (1903).



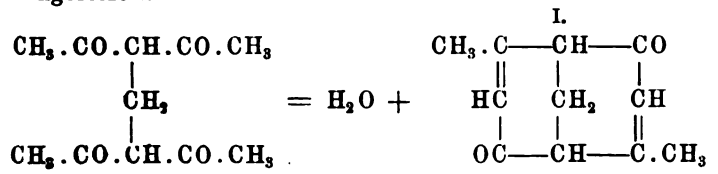
durch Kochen des monocyklischen Körpers mit sehr verdünnten Alkalien tritt die zweite Ringbindung ein:

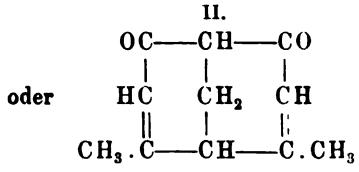




Dabei bleibt es unentschieden, ob das resultierende Derivat die Formel I. oder II. besitzt. In einigen Fällen, wie bei dem aus Acetaldehyd und Acetylaceton erhältlichen Äthylidenbisacetylaceton, treten in der Tat zwei verschiedene Reaktionsprodukte auf, die unter zweimaliger Wasserabspaltung entstanden sind.

Methylenbisacetylaceton (siehe oben) liefert dagegen direkt, und zwar bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, nur ein bicyklisches Keton, welches entweder nach der Formel I. oder II. zusammengesetzt ist:

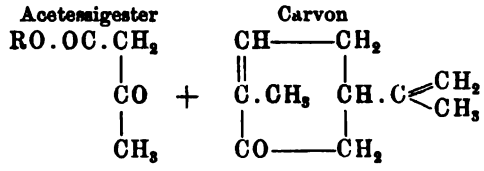




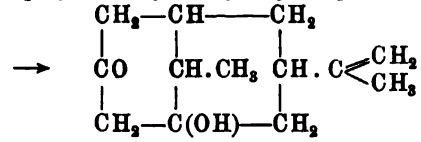
9. Durch Anlagerung von Acetessigester an Cyklohexenone.

Cyklohexenone, welche eine Doppelbindung der Carbonylgruppe benachbart enthalten, kondensieren sich, in Gegenwart von Natriumäthylat, mit Acetessigester zu Verbindungen, welche bei der Verseifung Kohlendioxyd abgeben und in bicyklische Ketonalkohole

übergehen. Diese von Rabe[1]) entdeckte Reaktion wurde zuerst dem Carvon erprobt:

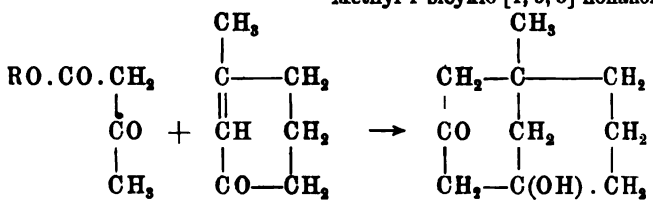


Isopropenyl-3-methyl-9-bicyklo-[1, 3, 3]-nonanol-5-on-7

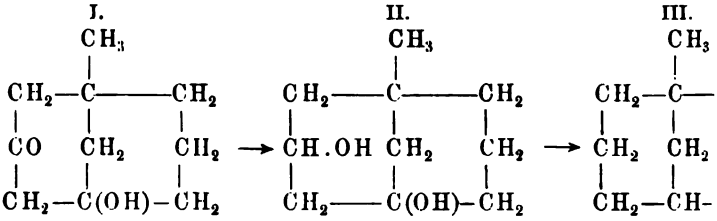


Ähnlich reagiert Methyl-1-cyklohexen-1-on-3:

Methyl-1-bicyklo-[1, 3, 3]-nonanol-



Die Bicyklononanolone (I.) gehen, bei der Reduktion mit Na und Alkohol, in Diglykole (II.) über, welche durch Erhitzen mi wasserstoffsäure und Phosphor die entsprechenden bicyklischen K wasserstoffe (III.) liefern sollen, z. B.:



Ob in den letzteren der bicyklische Kern erhalten gebliel erscheint jedoch in Anbetracht des starken Druckes und der Temperatur (vgl. S. 236) fraglich.

Da auch die Bildung anderer bicyklischer Derivate aus cyklononanolonen möglich ist, wird die Methode von Rabe Anschein nach eine wichtige Rolle für die Synthese der zweik alicyklischen Verbindungen spielen.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1896 (1898); **36**, 225 (1903); und Weilinger, ibid. **36**, 227, 234 (1903); **37**, 1667, 1671 (1904).

1. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cyklopropanring.

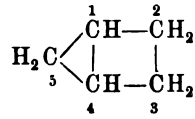
Bicyklische Systeme, welche zwei kombinierte Cyklopropankerne ıthalten, sind nicht dargestellt worden.

Dagegen sind alle übrigen Kombinationen des Cyklopropankernes it anderen Kernen, von dem Vierring bis zu dem Siebenring, bekannt. ie leicht einzusehen, ist in denselben ersterer in der Stellung 1, 2 mit n anderen Kernen verbunden.

Verbindungen mit kombiniertem Cyklopropan- und Cyklobutankern.

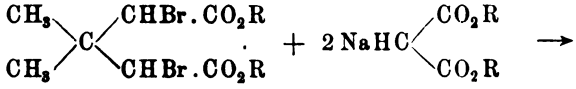
Derivate des Bicyklo-[0, 1, 2]-pentans.

Die dieser Gruppe angehörigen Verbindungen leiten sich von dem h unbekannten Kohlenwasserstoff Bicyklo-[0, 1, 2]-pentan ab:

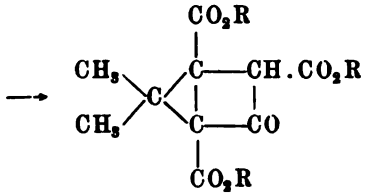


Derivate desselben liegen zunächst in einer Reihe von Verbindungen , welche Perkin jun., Thorpe und C. Walker[1]) von $\alpha\alpha$-Dibrom-dimethylglutarsäureester ausgehend dargestellt haben. Sie sind zuch Keto- und Carbonsäurederivate des Bicyklopentans.

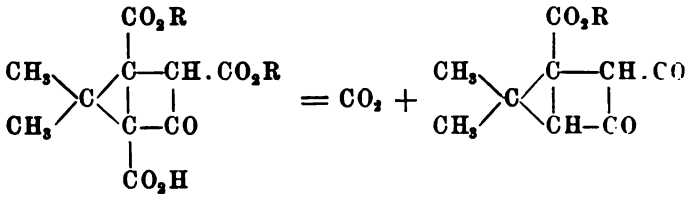
$\alpha\alpha$-Dibrom-$\beta\beta$-dimethylglutarsäureester kondensiert sich, in Gegent von überschüssigem Natriumäthylat, mit zwei Molekülen Natriumonsäureester zu der gelben Natriumverbindung des Dimethyl-5, 5-yklo-[0, 1, 2]-pentanon-3-tricarbonsäure-1, 2, 4-esters, C_5HO $I_3)_2(CO_2R)_3$:



[1]) Proc. chem. Soc. **16**, 149 (1900); **17**, 110 (1901); Chem. Centralbl. **O**, II, 319; **1901**, I, 1287; Journ. Chem. Soc. **79**, 729 (1901).



Der Körper färbt sich in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid ti
und liefert bei der Verseifung mit methylalkoholischem Kali das
kaliumsalz einer Estersäure, $C_5HO(CH_3)_2(CO_2R)_2.CO_2H$, welch
verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 75° kristallisier
bei der Destillation unter vermindertem Druck in den Ester de
methyl-5,5-bicyklo-[0, 1, 2]-pentanon-3-dicarbonsäure
$C_5H_2O(CH_3)_2(CO_2H)_2$, übergeht:

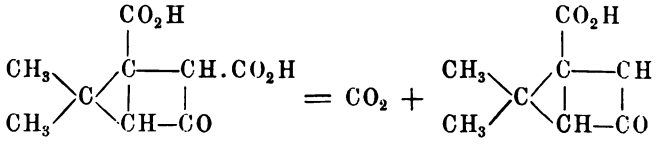


Die aus dem Ester durch Verseifen dargestellte Säure krista
aus konzentrierter Salzsäure in dicken Prismen, welche bei 180° sch
und mit Ferrichlorid Rotfärbung geben.

Der ursprüngliche Dimethyl-5,5-bicyklopentanontricarbor
1,2,4-ester geht bei der Verseifung mit alkoholischem Kali
Trikaliumsalz. $C_5HO(CH_3)_2(CO_2K)_3$, der entsprechenden Säur
Die daraus erhaltene freie Säure ist aber unbeständig und zerfäll
Ansäuern des Kaliumsalzes, in Kohlendioxyd und zwei isome
methyl-5,5-bicyklo-[0, 1, 2]-pentanon-3-dicarbons
$C_5H_2O(CH_3)_2(CO_2H)_2$, welche durch Kristallisieren aus verdünnte
säure getrennt werden.

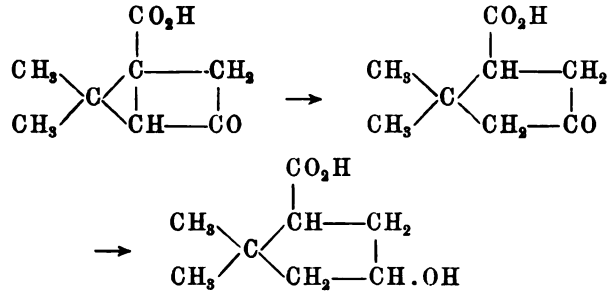
Die leichter lösliche Säure, welche α-Säure genannt wur
mit der oben genannten Dimethylbicyklopentanon-3-dicarbonsä
identisch. Die isomere β-Säure, welche in Nadeln kristallisie
auch mit Ferrichlorid eine starke Rotfärbung.

Wenn die β-Säure über ihren bei 154 bis 155° liegenden S
punkt erhitzt wird, so liefert sie die Dimethyl-5,5-bicyklo-[
pentanon-3-carbonsäure-1:



welche auch aus der α-Säure beim Erhitzen mit Wasser auf 2
steht. Die Monocarbonsäure bildet aus Wasser Nadeln, welche

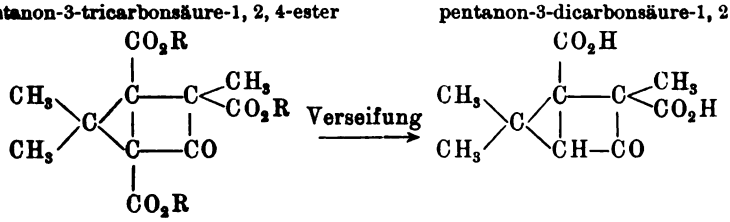
chmelzen und in langen, seideähnlichen Nadeln sublimieren. Die Bildung ines bei 255° (Zersetzung) schmelzenden Semicarbazons und eines Hydrazons vom Schmelzpunkt 217° zeigt die Ketogruppe in ihrem Molekül an. Die Säure wird von konzentrierter Salpetersäure zu α-Dimethylbernsteinsäure, von verdünnter zu ββ-Dimethylglutarsäure xydiert. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam wird die Ketogruppe nicht angegriffen, wohl aber wird zunächst die bicyklische rückenbindung zerstört, unter Bildung von Dimethyl-5, 5-cyklopentanon-3-carbonsäure-1; bei energischer Einwirkung resultiert die Dimethyl-5-cyklopentanol-3-carbonsäure-1:



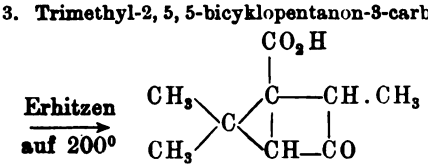
Eine zweite Reihe von Bicyklopentanderivaten, welche in der Stellung 2 ein weiteres Methyl enthalten, entstehen bei Behandlung der Natriumverbindung des ursprünglichen Dimethyl-5, 5-bicyklopentanon-tricarbonsäureesters (s. oben) mit Jodmethyl (Perkin, Thorpe und C. Walker), und zwar werden folgende Verbindungen der Reihe nach erhalten:

1. Trimethyl-2, 5, 5-bicyklopentanon-3-tricarbonsäure-1, 2, 4-ester

2. Trimethyl-2, 5, 5-bicyklopentanon-3-dicarbonsäure-1, 2



3. Trimethyl-2, 5, 5-bicyklopentanon-3-carbonsäure-1

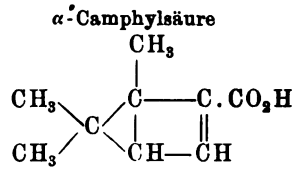


Die Dicarbonsäure, $(CH_3)_3C_5HO(CO_2H)_2$, kristallisiert aus Benzol in glänzenden Platten, die bei 146° schmelzen, die Monocarbonsäure, $(CH_3)_3C_5H_2O(CO_2H)$, bildet aus Wasser Platten vom

$$C_8H_{12}\begin{matrix}CO_2H\\SO_2.OH\end{matrix} = C_8H_{11}.CO_2H$$

unter Anwendung eines eisernen Gefäßes wird da
$C_9H_{14}O_2$, gebildet, welche den ungesättigten ein
enthält (S. 563), indem sich das Eisen an der
die primär auftretenden Camphylsäuren hydriert.
die im ersten Falle gewonnenen Camphylsäuren
aufgelöst und die Lösung der Ammoniumsalze
liert. Dabei wird das Salz der α-Camphylsä
Durch mehrmaliges Wiederholen des Verfahrens
werden die Säuren in reinem Zustande gewo
ihnen die Konstitution:

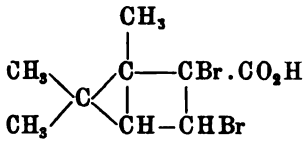
α-Camphylsäure



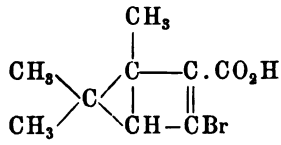
$HO_2C.$

α-Camphylsäure[2]) oder Trimethyl-1,
penten-2-carbonsäure-2, welche aus Petrolä
148° schmelzenden Platten kristallisiert und be
fast ohne Zersetzung siedet, ist ungesättigt und
lösung bei 0° mit 1 Mol. Brom im Dunkeln beh
die Dibromdihydro-α-camphylsäure, C_9H_1
etwa 165° unter Zersetzung schmilzt, bei der R
in Eisessiglösung α-Camphylsäure zurückbildet
Eisessig unter Abspaltung von Bromwasser
schmelzende Monobrom-α-camphylsäure,
geht. Mit einem Überschuß von Brom im Son

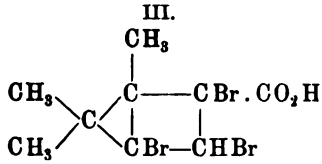
I.



II.

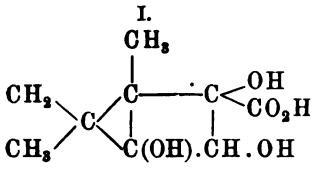


III.

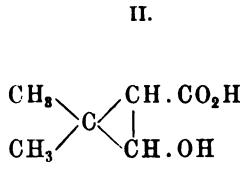


Bei der Oxydation von α-Camphylsäure mit Kaliumpermanganat bei 0° entsteht die Trioxydihydro-α-camphylsäure, welche aus Äther in Kristallen erhalten wird, die bei 145° erweichen, bei 148 bis 150° unter Zersetzung schmelzen und von Chromsäure zu einer Säure $C_9H_{16}O_3$ (Schmelzp. etwa 185° unter Zersetzung) und Aceton oxydiert werden. Falls der ersteren Säure die folgende Formel I. beigelegt wird, kommt vielleicht der letzteren die Formel II.:

I.



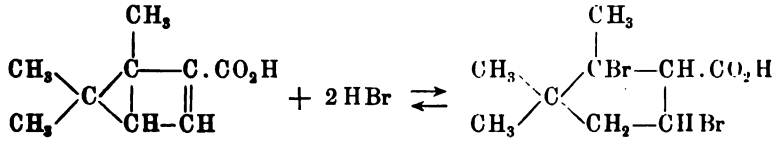
II.



einer Oxydimethylcyklopropancarbonsäure zu.

Das α-Camphylsäurechlorid, $C_8H_{11}.COCl$, mit Phosphorpentachlorid aus der Säure erhalten, siedet unter 60 mm Druck bei 138 bis 140° und liefert mit Alkohol den Äthylester, $C_8H_{11}.CO_2C_2H_5$, vom Siedep. 132° (Druck 70 mm), mit ätherischer Anilinlösung das Anilid, $C_8H_{11}.CO.NH.C_6H_5$, welches aus verdünntem Alkohol in Prismen kristallisiert und bei 111 bis 112° schmilzt.

Sämtliche oben genannte Derivate der α-Camphylsäure enthalten noch den kombinierten Drei- und Vierring. Es gibt aber mehrere Reaktionen, durch welche der bicyklische Ringkern an der Stelle 1, 4 (vgl. das Zifferschema S. 897) unter Bildung von Cyklopentanderivaten aufgespalten wird. Bei der Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff entsteht somit die bei 156° schmelzende Dibromtetrahydro-α-camphylsäure, welche ein Derivat der Dihydroisolauronolsäure (S. 497) ist und an feuchter Luft wieder in Bromwasserstoff und α-Campholytsäure zerfällt:



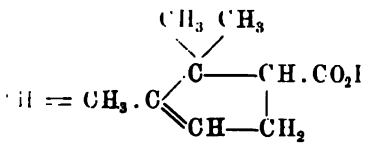
Schmelzp. 134°. Letztere liefert ein Se[illegible] ...anken Pulver, welches sich bei 230° zersetzt.

Als ungesättigte Derivate des Bi[illegible] ferner von Perkin jun.[1]) die α- und betrachtet, welche neben α-Dicamphyl- bernsteinsäure beim Schmelzen von S[illegible] natron in einer Nickelschale entsteh[illegible]

Sulfocamphylsäure α-u[illegible]

$$C_8H_{12}\begin{cases}CO_2H\\SO_2.OH\end{cases} = [illegible]$$

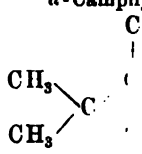
unter Anwendung eines eisernen[illegible] ...ei[illegible] $C_9H_{14}O_2$, gebildet, welche den ...Isosäure enthält (S. 563), indem sich ...eintritt: die primär auftretenden Cam[illegible] ...amphotytsäure die im ersten Falle gewonn[illegible]

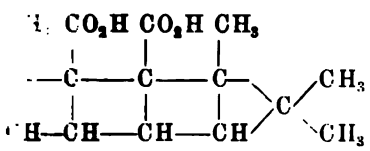


aufgelöst und die Lösung [illegible] liert. Dabei wird das S[illegible] Durch mehrmaliges Wie[illegible] werden die Säuren in ihnen die Konstitution

Sulfocamphylsäure mit Natron als N[illegible]

α-Camphyl- ...phylsäure, $C_{18}H_{32}(CO_2H)_2$, hat viell[illegible]



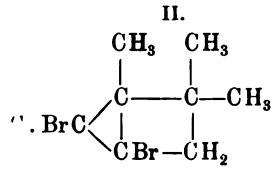


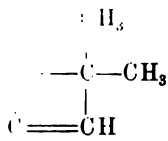
α-Camp[illegible] penten-2-c[illegible] ...kohol lange Nadeln, welche bei 220 bis 148° schmelz[illegible] ...° schmelzen. Bei der Destillation unter ge fast ohne Z[illegible] lösung bei [illegible] ...in α-Camphylsäure.

die Dibro[illegible] ...säure, $C_9H_{12}O_2$, deren Bildung, Reindarstellun[illegible] ...hnt wurde, wird durch wiederholtes Umk[illegible] etwa 10[illegible] ...Essigsäure gereinigt. Sie kristallisiert in l[illegible] in Eis[illegible] ...106° und siedet bei etwa 248° (Druck 74[illegible] Eis[illegible] ...ung. In ihr wird der Doppelring durch sch[illegible] ...ht aufgespalten. Es entsteht dabei lediglich geht[illegible] ...schmelzende Isobromdihydro-β-cam[illegible] fo[illegible] ...u Eisessig- oder Chloroformlösung nim[illegible] di[illegible] ...zwei Atome Brom auf, unter Bildung v[illegible] ...phylsäure (Formel II.), die bei ungefäh[illegible] ...schmilzt. Alkoholisches Kali oder Eisessig spalten aus letzterem Körper Bromwasserstoff al[illegible] ...γ-camphylsäure, $C_9H_{10}Br.CO_2H$

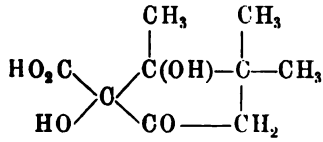
'chem Körper die Konstitution III. von Perkin

II.





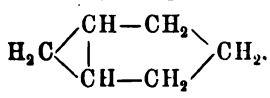
...ung der Substituenten und Bindungen, ...vorhanden ist, ist daher der Bicyklo-[0, 1, 2]- ...als in der α-Säure. Erst bei der Oxydation ...at bei 0° in Gegenwart von Soda findet eine Auf- ...zu dem Cyklopentanring statt. Der dabei ent- ...sen Ketodioxydihydro-β-camphylsäure, welche ...handlung mit Chromsäure in Aceton und $\alpha\alpha$-Dimethyl- ...ure zerfällt, wurde nämlich von Perkin jun. die folgende ...ion angesprochen:



Verbindungen mit kombiniertem Cyklopropan- und Cyklopentankern.

Derivate des Bicyklo-[0, 1, 3]-hexans.

Das natürlich vorkommende gesättigte Keton Thujon, $C_{10}H_{16}O$, ...ler Tanaceton, sowie der ungesättigte Alkohol Sabinol, $C_{10}H_{14}.OH$, ...r ebenfalls ein Erzeugnis des Pflanzenlebens ist, enthalten allem An- ...hein nach das System des Bicyklo-[0, 1, 3]-hexans:



...mn auch diese von Semmler ausgesprochene und durch mehrere ...atsachen gestützte Anschauung (vgl. S. 142 u. 186) noch der end- ...ltigen Bestätigung bedarf.

1. Thujon (Tanaceton) und Derivate.

Das in den Blättern und Zweigenden des Lebensbaumes (*Th occidentalis*) vorkommende und daraus durch Wasserdampfdestillat erhaltene Thujaöl enthält nach den Untersuchungen von Schweitze und Jahns[2]) ein Keton, $C_{10}H_{16}O$, welches von letzterem Thujon nannt wurde. Eine eingehendere Untersuchung von Wallach[3]) zei daß das Thujaöl l-Fenchon und außerdem noch ein Keton der ai gebenen Zusammensetzung enthält, welchem der Name Thujon beige wurde. Semmler[4]) wies gleichzeitig nach, daß das Tanacet welches Bruylants[5]) in dem Rainfairöl (aus *Tanacetum vulgare*) gefunden und als Aldehyd angesprochen hatte, ein Keton $C_{10}H_{16}O$ und ferner, daß das Absinthol des Absinthöles[6]), sowie der als Sal bezeichnete Bestandteil des Salbeiöles[7]) mit dem Tanaceton ident ist. Letzteres wurde außerdem zunächst von Semmler als mit Thujon identisch erklärt; weil aber die beiden Verbindungen Verschie heiten in den Eigenschaften aufwiesen, wurde dies in einer spät Abhandlung[8]) wieder für unwahrscheinlich erklärt. Wallach[9]) gla auch zunächst, daß die aus den sämtlichen erwähnten ätherischen vermittelst Natriumbisulfit abgeschiedenen Bestandteile der Fo $C_{10}H_{16}O$ identisch seien, gelangte aber in der letzten Zeit[10]) endg zu der Ansicht, daß wenigstens zwei stereomere Thujone in den genannten ätherischen Ölen, sowie in dem Artemisiaöl (von *Arte Barrelieri*) vorkommen; letzteres wurde nämlich im Laboratorium Schimmel u. Co. als Thujonführend gefunden.

Die zwischen 200 und 205° siedenden Fraktionen der vorhe Wasserdampf rektifizierten Öle wurden nach der zuletzt erwäl Untersuchung von Wallach und Böcker vermittelst Semicarbaz zwei Komponenten getrennt, die α-Thujon und β-Thujon (aceton) genannt wurden. Dabei zeigte es sich, daß Thujaöl wese α-Thujon, Rainfairöl vornehmlich β-Thujon enthält. Die Keton Salbei- und Artemisiaöles sind Gemische von den beiden Kör Wermutöl ist sehr reich an β-Thujon, enthält aber außerdem auc der α-Verbindung.

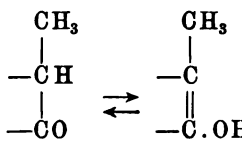
Das Verhalten des reinen α-Thujons, welches aus seine 186 bis 188° schmelzenden Semicarbazon (es liefert außerde amorphes Semicarbazon vom Schmelzp. etwa 110°) mittels Phtal anhydrid regeneriert wird, ist im wesentlichen dasselbe, wie das d

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **52**, 398 (1844). — [2]) Arch. Pharm. **22** (1883). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **272**, 99 (1893). — [4]) Ber. d. deutsch. Ges. **25**, 3343 (1892). — [5]) Ibid. **11**, 450 (1878). — [6]) Beilstein u. K Ann. Chem. Pharm. **170**, 290 (1873). — [7]) Muir und Sigiura, Jah **1877**, 957; **1878**, 980. — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 897 (18 [9]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 179 (1893); **279**, 383 (1894); **286**, 90 (18 [10]) Wallach und Böcker, Ann. Chem. Pharm. **336**, 247 (1904).

siedenden Fraktionen des Thujaöles, in denen geringe Mengen von nchon und β-Thujon außerdem vorhanden sind. α-Thujon ist drehend mit $[\alpha]_D = -10{,}23$, sein Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, welches ist, dreht ebenfalls nach links ($[\alpha]_D = -25{,}25$ in ätherischer ung), das oben genannte Semicarbazon dagegen nach rechts $_D = +59{,}9$ in methylalkoholischer Lösung).

Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali geht das linksdrehende hujon teilweise in das rechtsdrehende β-Thujon über, wohl unter rmediärer Bildung eines Enols unter Beteiligung der Gruppen



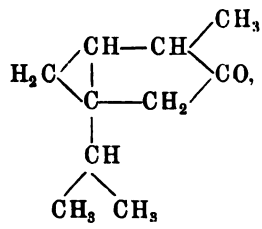
durch die räumliche Lage des Methyls beeinflußt wird. Organische ren invertieren ersteres kaum in der Kälte, siedende Ameisensäure irkt dagegen langsam die Verwandlung in β-Thujon. Letzteres steht auch vorübergehend durch alkoholische Schwefelsäure; als lprodukt tritt hierbei Isothujon auf (siehe unten). Sowohl α- wie hujon werden von Kaliumpermanganat bei 0° zu der α-Thujaketonre (S. 188) oxydiert. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol rt α-Thujon Thujylalkohol, welcher aber mit Chromsäure wesentlich β-Thujon übergeht.

β-Thujon, welches von Wallach und Böcker auch Tanaceton annt wurde, ist rechtsdrehend; $[\alpha]_D$ = etwa $+70°$. Es stellt, wie ichtlich, nicht das Spiegelbildisomere des α-Thujons dar, obwohl es mit stereomer ist, und erleidet, obwohl stabiler, eine analoge Inierung wie α-Thujon. Das Oxim des β-Thujons schmilzt bei 54 55° und ist in methylalkoholischer Lösung rechtsdrehend ($[\alpha]_D$ = 105,1), das Semicarbazon ist dimorph und tritt in einer hexagonalen, bei gewöhnlicher Temperatur labilen Form (Schmelzp. 174 bis 5°) und einer rhombischen vom Schmelzp. 170 bis 172° auf.

Außer α- und β-Thujon begegneten Wallach und Böcker in emisiaöl und in den Produkten der Invertierung, besonders in denen β-Thujons, eine schwach rechtsdrehende (α = etwa $+20°$) Form Thujons, dessen Semicarbazon von denen der ersteren deutlich abht, dagegen beim Umkristallisieren zu seinen Eigenschaften verrlich ist. Man hat es aber wahrscheinlich nicht mit einer dritten ifikation des Thujons zu tun; das Semicarbazon besteht vielleicht Mischkristallen, oder es zeigt partielle Racemie.

Obwohl Thujon mit soda-alkalischer Kaliumpermanganatlösung ert und Brom entfärbt, ist es seinen physikalischen Eigenschaften gesättigt und daher bicyklisch. Seine Reaktionsfähigkeit mit den nten Reagenzien, sowie das etwas zu hohe molekulare Brechungs-

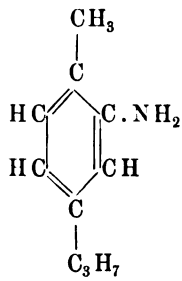
vermögen (Tschugaeff[1]) findet durch die Annahme (vgl. S. 282 genügende Erklärung, daß es einen Cyklopropanring in Übereinstim mit folgender von Semmler[2]) vorgeschlagenen Konstitution (S.



enthält, wonach es Methyl-2-isopropyl-5-bicyklo-[0 hexanon-3 wäre.

Thujon verbindet sich, wie schon angegeben, mit Natriuml und verhält sich in dieser Hinsicht von dem Campher und dem F abweichend. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur wird es isomere Carvotanaceton umgelagert (Semmler, vgl. S. 756). n dünnter Schwefelsäure gekocht, geht es in Isothujon, ein Dimeth propylcyklopentenon (S. 555), über (Wallach[3]). Derselbe far Thujon beim Kochen mit Ferrichlorid Carvacrol liefert.

Das Oxim des β-Thujons siedet unter 20 mm Druck bei 136° und erstarrt, wenn es aus einem über die Bisulfitverbind reinigten Thujon dargestellt worden ist, in der Vorlage zu lan 54 bis 55° schmelzenden Nadeln, wie oben angegeben wurde. Reduktion geht es in Thujylamin (s. unten) über, erwärmt mai alkoholischer Schwefelsäure, so entsteht folgendes Cymidin od akrylamin (Semmler):



Das Tribromid, $C_{10}H_{13}Br_3O$, ist für das Thujon charak Es wird dargestellt durch Auflösen von 5 g Thujon in 30 cc äther und Zugabe von 5 ccm Brom auf einmal. Nach der plöt tretenden stürmischen Reaktion scheidet sich das Tribromid k

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3122 (1900). — [2]) Ibid (1900); **36**, 4367 (1903). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 164 (1893) (1895).

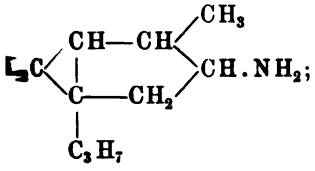
ten des Lösungsmittels als Kristallmasse aus, welche auf Ton richen und nach Umkristallisieren von Essigester bei 121 bis 122° ilst. Beim Behandeln mit einer Lösung von Natrium in Methyl-hol wird es nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{13}Br_3O + 2\,NaOCH_3 = 2\,NaBr + CH_3.OH + C_{10}H_{11}Br(OH).OCH_3,$$

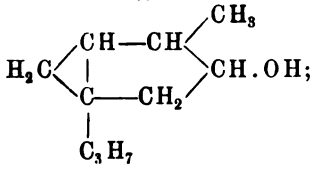
in aromatisches Phenol umgewandelt, welches als Methoxybrom-acrol aufgefaßt werden kann.

Mit Thujon nahe verwandt sind

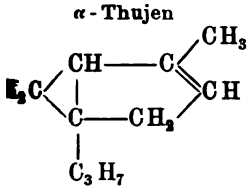
Thujylamin



Thujylalkohol

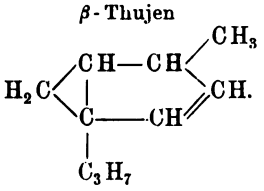


α-Thujen



und

β-Thujen



Aus der oben genannten Untersuchung von Wallach und ker zu schließen, sind Thujylamin und Thujylalkohol als Gemische Stereomeren aufzufassen.

Thujylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, erhielten Semmler[1]) sowie Wallach[2]) ch Reduktion des Thujonoxims mit Natrium und Alkohol. Es wurde ersterem als Tanacetylamin, von letzterem als Thujylamin bezeichnet. Base siedet bei 195° und besitzt das spez. Gew. 0,8735. Sie ver-det sich mit der Kohlensäure zu dem bei 106 bis 107° schmelzenden rbaminsauren Salze. Der mit Carbanil entstehende Phenylharn-off, $C_{10}H_{17}.NH.CO.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 120°.

Wird das bei 260 bis 261° schmelzende Hydrochlorid der Base stilliert, so geht es in das Isothujen über, ein Terpen, welches mono-lisch ist und zwei Doppelbindungen enthält (S. 142). Bei der schöpfenden Methylierung läßt sich indes Thujylamin in das bicyk-he Thujen verwandeln (Tschugaeff[3]):

$$C_{10}H_{17}.N(CH_3)_3OH = C_{10}H_{16} + H_2O + N(CH_3)_3.$$

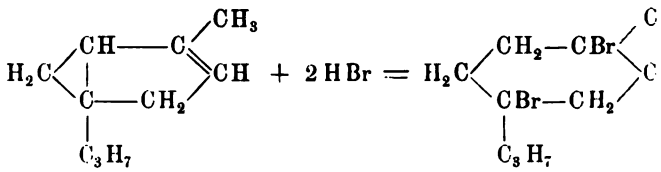
Thujylalkohol, $C_{10}H_{17}.OH$, der dem Thujon entsprechende

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 3345 (1892). — [2]) Ann. Chem. 286, 96 (1895). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2276 (1901).

sekundäre Alkohol, entsteht nach Semmler[1]) in quantitativer Aus wenn das Keton mit Natrium und Alkohol reduziert wird. Er unter 13 mm Druck bei 92,5°, besitzt das spez. Gew. D_4^{20} = (und die Drehung $[\alpha]_D = +69{,}49°$. Er ist gesättigt und läßt si Phosphorpentachlorid in das Thujylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, überf einen beständigen Körper, welcher, mit Anilin gekocht, keinen wasserstoff abspaltet.

Wird er aber in den Methylxanthogensäureester verwande dieser destilliert, so entsteht nach Tschugaeff[2])

α-Thujen, $C_{10}H_{16}$, eine leicht bewegliche Flüssigkeit von a an Thuja und Tanne erinnerndem Geruch. Das Terpen, welche aus Thujylamin (s. oben) und dabei anscheinend in noch reiner stande erhalten wird, siedet bei 151 bis 152,5° und besitzt da Gew. $D_4^{20} = 0{,}8263$ und die Drehung $[\alpha]_D = -8{,}23°$. Es ist ordentlich unbeständig. An der Luft verharzt es leicht, mit säureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure tritt eine ch ristische Rotfärbung auf. Nitrosylchlorid und Brom liefern abe kristallisierten Derivate. Säuren greifen es, selbst in verdünnt stande, außerordentlich leicht an. Mit konzentrierter Quecksilbe lösung geschüttelt, geht der Kohlenwasserstoff in eine kristal Verbindung über. Mit Eisessig-Bromwasserstoff liefert α-Dipentendibromhydrat (Tschugaeff[3]):



Tschugaeff fand[4]), daß, wenn der aus Thujol erhaltene xanthogenester vorsichtig erhitzt wird, ein Teil desselben unter des oben genannten α-Thujens, leichter zersetzt wird. Wird de rende Teil des Thujylxanthogensäureesters nach Entfernung setzungsprodukte von neuem erhitzt, so resultiert ein isomerer wasserstoff, das

β-Thujen, $C_{10}H_{16}$, welches fest ist, bei 150 bis 151° 750 mm) siedet und das spez. Gew. $D_4^{20} = 0{,}8248$ zeigt; $+77{,}43°$. Mit Bromwasserstoff-Eisessig entstehen flüssige bro Produkte.

Die Bildung zweier Terpene läßt sich dadurch erklären, der Reduktion zwei stereomere Thujylalkohole entstehen, wel

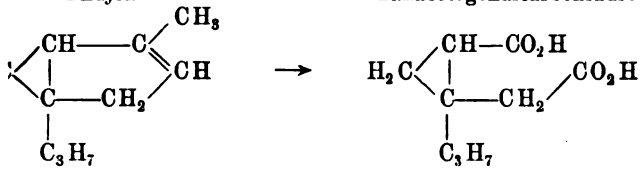
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3344 (1892); vgl. Walla Chem. Pharm. **272**, 109 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1900). — [3]) Vgl. Kondakow, Chem. Zeit. **1902**, 720. — [4]) Ber. d chem. Ges. **34**, 2279 (1901); **37**, 1481 (1904).

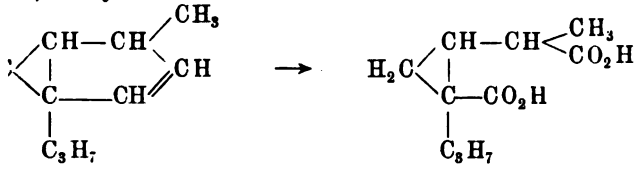
ng des Xanthogensäurerestes in zwei Richtungen erfolgen as auch die später nachgewiesene, nicht einheitliche Konfigus Ausgangsmateriales (S. 907) von Belang ist, erscheint selbstich. Die beiden Kohlenwasserstoffe hätten nach Tschugaeff (S. 907) gegebene Konstitution.

steht mit der von Kondakow und Skworzow[1]) beobachteten n Aufspaltung der beiden Kohlenwasserstoffe im Einklang. höher siedenden Fraktionen, welche an α-Thujen reich sind, sie nämlich α-Tanacetogendicarbonsäure (neben β-Tanacetogenäure), aus den niedriger siedenden, welche β-Thujen enthalten, ıcetondicarbonsäure:

α-Thujen → α-Tanacetogendicarbonsäure



β-Thujen → Homotanacetondicarbonsäure



2. Sabinol und Derivate.

Sadebaumöl, eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit von hm narkotischem Geruch und bitterem, campherartigem Gewird durch Wasserdampfdestillation aus den Blättern und en des Sadebaumes (*Juniperus Sabina*) dargestellt. Der Hauptil des Öles ist nach Schimmel u. Co.[2]) ein Alkohol Sabinol, eils frei, teils als Essigester und Ester einer bei 247° siedenı darin vorkommt. Fromm[3]) fand, daß demselben nicht die genommene Formel $C_{10}H_{18}O$, sondern $C_{10}H_{16}O$ zukommt.

ıol wird am besten erhalten, wenn man Sadebaumöl mit alkoKalilauge unter Rückfluß kurze Zeit erhitzt und das alkalische produkt mit Wasserdampf destilliert. Das auf dem Destillat ınde Öl wird abgehoben und mehrfach mit der Kolonne frak- Es wird die Hälfte des Gewichtes des Sadebaumöles als ewonnen.

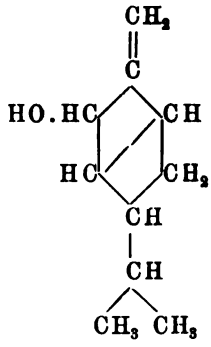
ırn. prakt. Chem. [2] **69**, 176, 560 (1904). — [2]) Bericht. Oktober — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2025 (1898); Fromm und ibid. **33**, 1192 (1900).

Der Alkohol siedet bei 208 bis 209° und ist ein farbloses schwachem, angenehmem Geruch und spez. Gew. 0,9432 bei 2(ist ungesättigt und nimmt Jod und Brom auf, doch kristallisie Produkte selbst bei niedriger Temperatur nicht. Salzsäure wir falls von dem Alkohol lebhaft, aber unter Dunkelfärbung abs kristallisierte Verbindungen entstehen auch hier nicht.

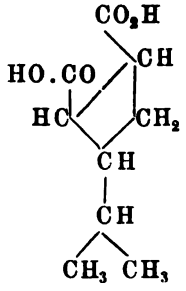
Der Essigester, $C_{10}H_{15}.O.C_2H_3O$, wird durch häufiges F nieren des Sadebaumöles als farbloses, angenehm riechendes (Siedep. 222 bis 224° erhalten.

Die Konstitution des Sabinols wird durch seine Überführba α-Tanacetogendicarbonsäure aufgeklärt. Die durch Kaliumperm quantitativ erfolgende Bildung dieser als Isopropyl-1-cyklopropa 1-carbonsäure-2 (Formel siehe oben und S. 441) angesprochene (Semmler) zeigt die nahe Verwandtschaft des Sabinols mit den der Thujongruppe an. Es soll indes auch hier nicht unerwähnt daß Fromm die Tanacetogendicarbonsäure als Cyklobutanderi folglich das Sabinol als eine Dicyklobutanverbindung auffaßte, i folgender Formeln:

Sabinol



Tanacetogendicarbonsä



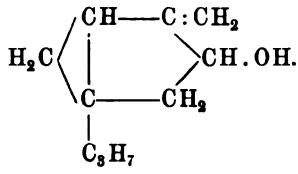
In betreff der Vorzüge der Cyklopropanformel sei indes frühere Auseinandersetzung (S. 189 ff.) über diese Frage hin

Durch vorsichtige Oxydation des Sabinols mit Kaliumperm bei 0° erhielt Semmler[1]) einen indifferenten Körper, das S glycerin, $C_{10}H_{15}(OH)_3$, welches aus Wasser in Kristallen vom S 152 bis 153° erhalten wird und gesättigt ist, woraus hervorg das Ausgangsmaterial nur eine doppelte Bindung enthält. wärmen mit einer Spur Mineralsäure geht das Glycerin in alkohol, $C_6H_4<^{CH_2OH\ (1)}_{C_3H_7\ \ (4)}$, über. Ersteres enthält daher ein Alkoholgruppe. Daß diese nicht bereits im Sabinol vorhande weist die Reduzierbarkeit des Sabinols mittels Natrium und An zu dem sekundären Thujylalkohol (S. 907), welches durch (

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1459 (1900).

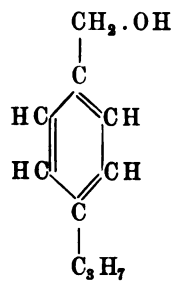
on übergeführt wurde; auch durch Kochen von Sabinol mit
ub erhielt Semmler Thujon. Es wird dadurch zugleich die
ıengehörigkeit des Thujons und Sabinols von neuem nachgewiesen,
ach, daß Sabinol nur eine Äthylenbindung und eine sekundäre
gruppe enthält, welche dieselbe Lage wie im Thujylalkohol ein-

im Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Sabinol mit einigen
Schwefelsäure entsteht Cymol.
f diese Ergebnisse und seine Untersuchung über die Tan-
ıdicarbonsäure gestützt, gab Semmler dem Sabinol die Kon-
ı:



ɔinen, $C_{10}H_{16}$. Bei der Fraktionierung des Sadebaumöles
ɔemmler ferner in der bei 162 bis 166° siedenden Fraktion
ohlenwasserstoff vom spez. Gew. 0,840, welchem er diesen
erteilte. Sabinen ist rechtsdrehend (polarisiert etwa + 63°)
ıtzt den Brechungsexponent $n_D = 1{,}466$, woraus sich die Mole-
aktion zu 44,9 berechnet, statt 44,4 mit Doppelbindung und
zwei Doppelbindungen. Sabinen ist deshalb bicyklisch gebaut.
prechend nimmt es zwei Atome Brom glatt auf, unter Bildung
gen Dibromides.

der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht zunächst
ıglykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, eine bei 148 bis 150° unter 15 mm
iedende und nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 54°
ıde Verbindung, welche beim Erwärmen mit verdünnten Säuren
ocuminalkohol, $C_{10}H_{15}.OH$ (Siedep. 242°), liefert. Letzterer
der Oxydation mit Chromsäure in Cuminalkohol



essen Oxydationsprodukt, Cuminaldehyd, über. Es tritt also
Reaktion die Auflösung einer Ringbindung ein. Zugleich wird
ı, daß der Glykol eine primäre Alkoholgruppe enthält, weshalb

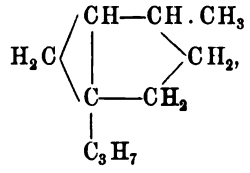
das Sabinen die Methylengruppe an dem Ringe enthält und de ein Terpen der Pseudoklasse (S. 111) ist. Dasselbe erg auch bei der Untersuchung der sauren Reaktionsprodukte der Oxy mit Kaliumpermanganat. Es wurde die Sabinensäure, C_{10} isoliert (Schmelzp. 57°), welche, mit Bleisuperoxyd behandelt, ein liefert und daher eine α-Oxysäure ist. Bei der Destillation im V wird die Säure in Cuminsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}C_3H_7\\CO_2H\end{matrix}$, übergeführt.

Das genannte Keton, Sabinenketon, $C_9H_{14}O$, entsteht nac späteren Mitteilung[1]) Semmlers auch bei der direkten Oxydat Sabinens mit Kaliumpermanganat. Sabinenketon ist linksdreh siedet bei etwa 212° und bildet ein Semicarbazon, $C_9H_{14}:$ $.CO.NH_2$, vom Schmelzp. 135 bis 137°. Bei weiterer Oxydat Ketons mit alkalischer Bromlösung entsteht α-Tanacetogendi säure. Mit Natrium und Alkohol reduziert, geht Sabinenk Sabinenalkohol, $C_9H_{15}.OH$, über.

Auf diese Ergebnisse gestützt, gelangte Semmler zu fo Konstitutionsformeln für Sabinen und dessen Abkömmlinge:

(Siehe nebenstehende Formeln.)

Salven wurde ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung genannt, den Seyler[2]) in den Vorläufen des deutschen Salbeiö *Salvia officinalis*) entdeckte und der bei 142 bis 145° siedete. gesättigt und daher infolge seiner Zusammensetzung bicyklis spez. Gew. beträgt bei 20° 0,80. Für die Molekularrefraktion d wurde 45,9 gefunden, statt der für einen gesättigten bicy Kohlenwasserstoff berechneten Zahl 45,63. Das Vorkommen des zusammen mit Thujon (Salveol, vgl. S. 904) in dem ätherischen vermuten, daß es den gesättigten Kohlenwasserstoff der Thuj Sabinenreihe darstellt. Dies wird dadurch bekräftigt, daß Sa der Oxydation eine zweibasische Säure liefert, welche mit der acetogendicarbonsäure identisch zu sein scheint. Daraus zu käme dem Salven folgende Formel zu:

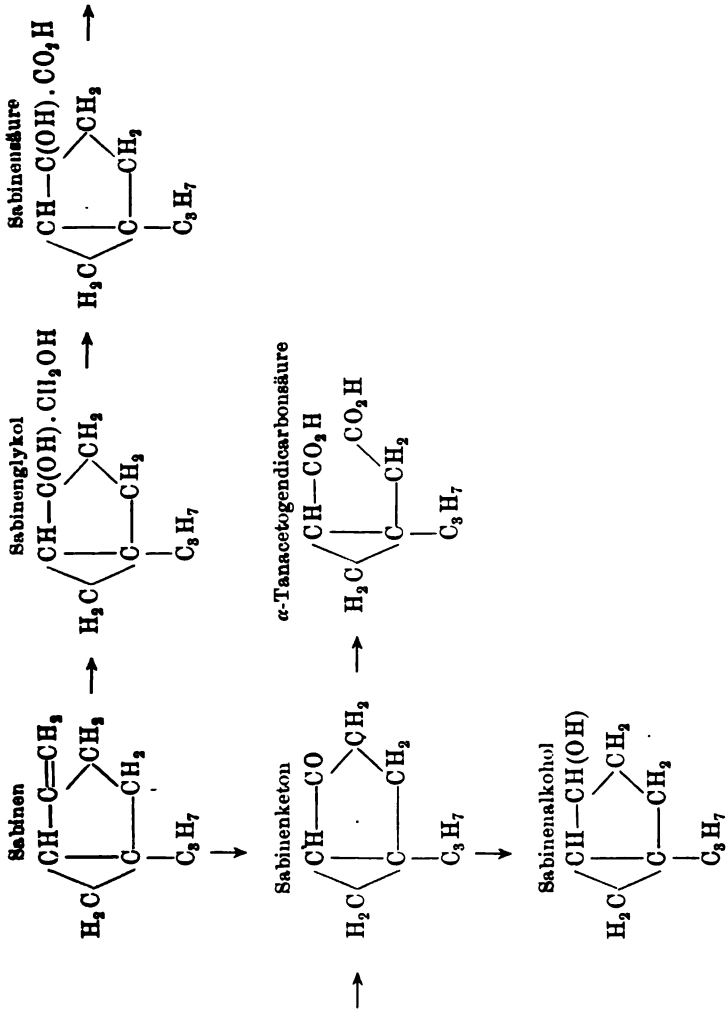


doch bleibt die Bestätigung dieser Vermutung späteren Unters vorbehalten.

Aus den Vorläufen des spanischen Salbeiöles konnte Sal isoliert werden.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2046 (1902). — [2]) Ibi (1902).

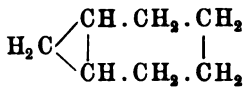


C. Verbindungen mit kombiniertem Cyklopropan- und Cyklohexankern.

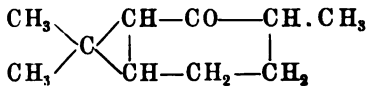
Derivate des Bicyklo-[0, 1, 4]-heptans.

1. Gruppe des Carons (Carangruppe).

Caron, $C_{10}H_{16}O$, welches wie die übrigen einen kombinierten Cyklopropan- und Cyklohexankern enthaltenden Verbindungen ein Derivat des Bicyklo-[0, 1, 4]-heptans oder Norcarans (S. 887):



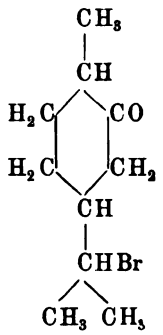
ist, hat nach v. Baeyers Untersuchungen die Konstitution:



eines Trimethyl-3, 7, 7-bicyklo-(0, 1, 4]-heptanons-2.

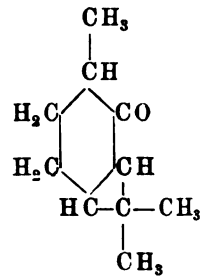
Das Caron entsteht nach v. Baeyer[1]) (vgl. S. 890) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Hydrobromid des Dihydrocarvons (S. 759) unter Eiskühlung, und zwar nach folgendem Schema:

Hydrobromid des Dihydrocarvons



— HBr =

Caron



Es stellt ein farbloses, nach Campher und Pfefferminze riechendes Öl dar, dessen Siedepunkt, wegen beginnender Umlagerung in Carvenon nicht genau bestimmbar, bei etwa 210° liegt. Die Dichte beträgt 0,9567.

Caron vom d-Carvon des Kümmelöls ist rechtsdrehend; die höchste Drehung dieses d-Carons ist zu $[\alpha]_D = + 173{,}8$ gefunden worden (Brühl). Aus dem l-Carvon des Krauseminzöles ist das l-Caron erhalten worden, dessen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = - 169{,}5°$ beträgt. Durch Mischen gleicher Teile der Komponenten entsteht das r-Caron. Die Carone verbinden sich nicht mit Natriumbisulfit.

Die Oxime, $C_{10}H_{16}:NOH$, und Semicarbazone, $C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$, der aktiven Carone und des racemischen Carons zeigen die Schmelzpunkte:

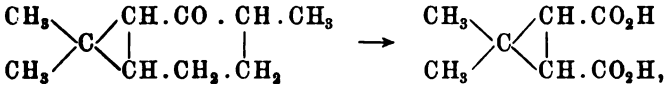
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1915 (1894); **28**, 639, 1586 (1895); **29**, 3 (1896); v. Baeyer und Ipatjew, ibid. **29**, 2796 (1896); v. Baeyer und Villiger, ibid. **31**, 1401, 2067 (1898); vgl. Kondakow und Gorbunow, Journ. prakt. Chem. [2] **56**, 256 (1897).

	d- und l-Caron Grad	r-Caron Grad
Oxime	72	93
Semicarbazone	162—163	154—156

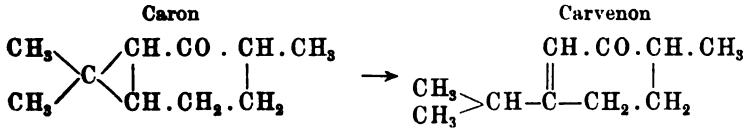
Mit Amylnitrit und Acetylchlorid behandelt, liefert Caron das Bisnitrosocaron, $C_{10}H_{15}O(NO)_2C_{10}H_{15}O$; die aktiven Modifikationen, welche in Chloroform leicht löslich sind, schmelzen bei 112 bis 118°, die r-Modifikationen, die von Chloroform leicht aufgenommen werden, bei 145° unter Zersetzung.

Von Kaliumpermanganat wird Caron, als gesättigte Verbindung, in der Kälte nicht angegriffen. Beim Erhitzen in dem Wasserbade wird es aber zu Caronsäure oder Dimethyl-1, 1-cyklopropandicarbonsäure-2, 3 (S. 439) oxydiert:

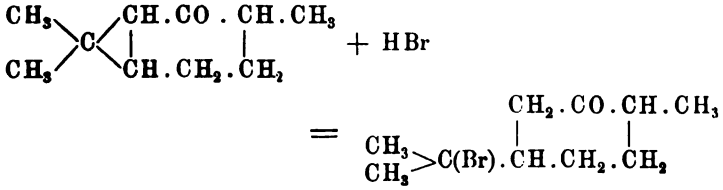


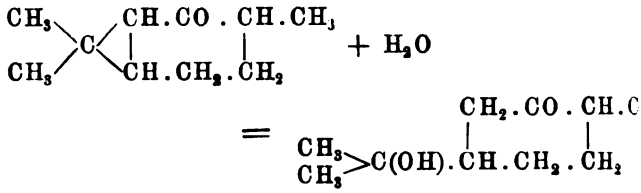
woraus der Cyklopropanring in seinem Moleküle sicher angezeigt wird, da die Konstitution der genannten Säure durch die Synthese gesichert ist.

Weil es den Cyklopropanring enthält, wird der Caronkern in zweierlei Weise unter Bildung von Cyklohexanverbindungen gesprengt. Oben wurde schon hervorgehoben, daß Caron bei der Destillation in Carvenon oder p-Menthen-3-on-2 übergeht, eine Reaktion, welche dem Übergange des Thujons in Carvotanaceton (S. 189) an die Seite zu stellen ist:



Eine analoge Spaltung — unter Sprengung der Bindung 1, 7 in dem Bicyklo-[0, 1, 4]-heptankern — erleidet es durch Bromwasserstoff, wobei Brom-8-menthanon-2 entsteht, sowie beim Stehen mit alkoholischer Schwefelsäure, wobei p-Menthanon-2-ol-8 gebildet wird:

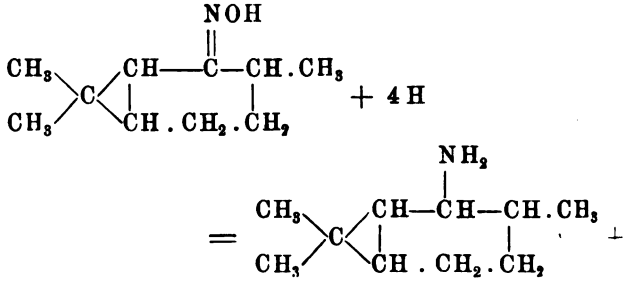




Bei kräftiger Reduktion liefert Caron Tetrahydrocarvon (p-Menth dessen Oxymethylenverbindung entsteht, wenn Caron mit Ameis ester und Natrium behandelt wird.

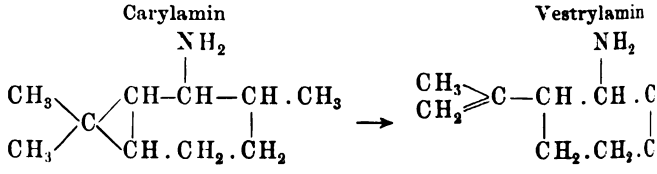
Die zweite Art der Aufspaltung des Cyklopropanringes unter Sprengung der Bindung 6, 7 im Bicykloheptankern stattf zwar beim Caron selbst nicht durchführbar, wohl aber bei der der Caronreihe, dem

Carylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, welches durch Reduktion vo oxim mit Natrium und Alkohol entsteht (v. Baeyer[1]):



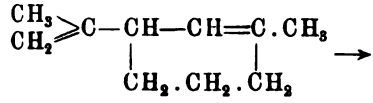
Die Base liefert ein Benzoylderivat, $C_{10}H_{17}.NH.CO.C_6$ einen Phenylsulfoharnstoff, $C_{10}H_{17}.NH.CS.NH.C_6H_5$, bei 123° bzw. 145 bis 146° schmelzen.

Das Hydrochlorid des Carylamins, $C_{10}H_{19}N.HCl$, geht beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung in das isomere chlorid des Vestrylamins über, welches bei der trockenen De Carvestren, $C_{10}H_{16}$, liefert. Letzteres läßt sich (S. 799) zu n abbauen[2]) und ist daher unter Aufspaltung der Bindung 6. oben) entstanden:

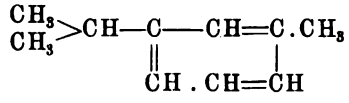


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 3486 (1894). — [2]) v. Bae Villiger, ibid. 31, 1402 (1898).

Carvestren



m-Cymol

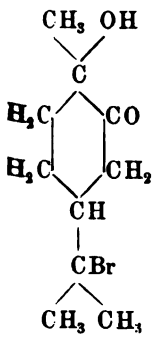


Noch in einer dritten Weise, und zwar unter Aufspaltung der dung 1, 6 im Bicycloheptankern, geht die Aufspaltung des Caran- es von statten. Dies vollzieht sich bei der Hydrierung des en beschriebenen Eucarvons, falls dieses als ein ungesättigter Ab- mling des Carons aufgefaßt wird (vgl. S. 918).

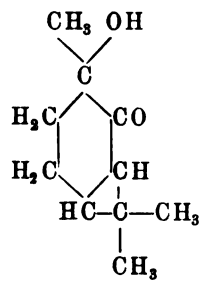
Oxycaron, $C_{10}H_{15}(OH)O$, entsteht dem Caron ähnlich beim Ver- en einer methylalkoholischen Lösung von Oxy-1-brom-8-tetrahydro- von mit anderthalb Molen Kaliumhydroxyd (v. Baeyer[1]). Es stellt rechtsdrehendes, zähflüssiges Öl dar, das unter 19 mm Druck bei bis 135° siedet. Das Oxim, $C_{10}H_{16}NO_2$, schmilzt bei 138°, das micarbazon, $C_{17}H_{19}N_3O_3$, bei 197°, das Urethan, $C_{17}H_{21}O_3N$, i 190°.

Der Cyklopropanring im Oxycaron wird leicht gesprengt. Mit mwasserstoff-Eisessig entsteht Dibrom-1, 8-tetrahydrocarvon, ver- inte Schwefelsäure führt das Oxycaron in Ketoterpin (S. 670) über. ztere Umwandlung sowie die Bildung des Oxycarons werden durch gende Formeln erläutert:

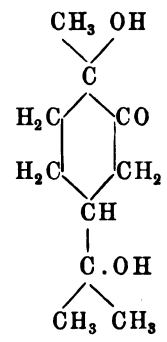
y-1-brom-8-tetra- hydrocarvon



Oxycaron



Ketoterpin

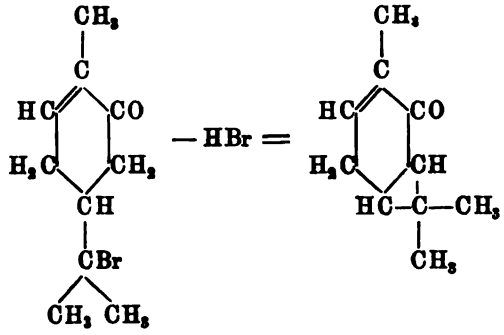


Eucarvon, $C_{10}H_{14}O$, welches isomer mit Carvon ist, läßt sich aus m durch eine analoge Reaktion, wie Caron aus Dihydrocarvon (vgl. und S. 891) darstellen. Wird nämlich das Hydrobromid des rons bei 0° mit methylalkoholischem Kali versetzt, so tritt ein Cyklo- anring an den Cyklohexanring heran (v. Baeyer[2]):

---

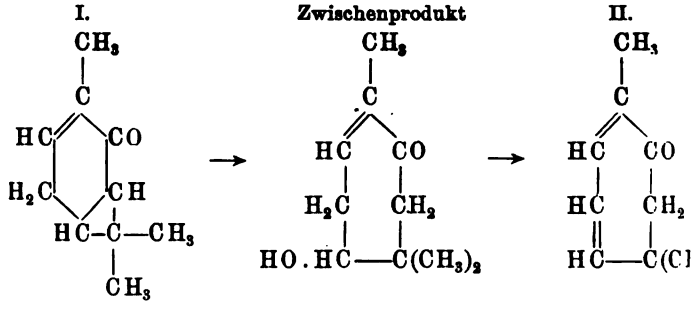
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 3208 (1898). — [2]) Ibid. 27, 810, (1894); 28, 646 (1895); v. Baeyer und Villiger, ibid. 31, 2068 8).

Hydrobromid des Carvons — Eucarvon



Danach wäre Eucarvon Trimethyl-3,7,7-bicyklo-[0,1 hepten-3-on-2. Nach einer späteren Abhandlung von Wallach Köhler[1]) wäre aber das ganze Verhalten des Eucarvons mit der nahme besser vereinbar, daß der Körper ein Trimethyl-1,4,4-cy heptadiën-5,7-on-2 darstellt. Sie nehmen an, daß bei seiner Bil zunächst ein labiles bicyklisches Eucarvon (I.) entsteht, welches der Auffassung v. Baeyers konstituiert sei, und daß dieses Hydrolyse und nachfolgender Wasserabspaltung in das stabilere C heptadiënon II. übergeht, im Sinne der Formeln:

I. — Zwischenprodukt — II.



Das Eucarvon siedet bei 210 bis 215°, geht aber dabei zu beim längeren Sieden vollständig, in Carvacrol über[2]). Unter Druck liegt der Siedepunkt bei 104 bis 105°; das spez. Gew. 0,948 bei 20°. Beim Kochen einer kleinen Menge des Eucarvo 2 ccm konzentriertem, methylalkoholischem Kali färbt sich die I keit bei einer bestimmten Konzentration tief reinblau. Diese Reaktion hat zu dem Namen des Eucarvons Veranlassung gegeb Natriumbisulfit verbindet sich Eucarvon nicht. Bei der Einv von Phosphorpentachlorid entsteht 2-Chlorcymol[3]).

---

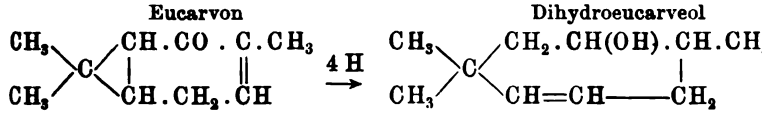
[1]) Ann. Chem. Pharm. 339, 94 (1905). — [2]) Dormaar, Chem. C 1905, I, 678. — [3]) Klages und Kraith, Ber. d. deutsch. chem. 2558 (1899).

Das Oxim, $C_{10}H_{14}:NOH$, schmilzt bei 106°, das Semicarbazon, $C_{10}H_{14}:N_2H.CO.NH_2$, bei 183 bis 185°. Ersteres liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Tetrahydroeucarvylamin oder Trimethyl-1, 4, 4-amino-2-cycloheptan, $C_{10}H_{19}.NH_2$, welches bei etwa 209 bis 211° siedet. Als Nebenprodukt tritt Tetrahydroeucarvon (S. 859) auf (Wallach und Köhler).

Mit Benzaldehyd kondensiert sich Eucarvon zu der Benzylidenverbindung, $C_{10}H_{12}(:CH.C_6H_5)O$, welche bei 112 bis 113° schmilzt[1]). Diese Reaktion zeigt eine der Carbonylgruppe benachbarte Methylengruppe im Eucarvon an, in Übereinstimmung mit der Auffassung von Wallach und Köhler.

Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol werden vier Wasserstoffatome aufgenommen unter Bildung des Dihydroeucarveols. Diese Verbindung (vgl. S. 868) enthält nicht den Bicykloheptanring, sondern ist sehr wahrscheinlich ein ungesättigtes Cycloheptanderivat. Die Reduktion fände daher unter Sprengung der Brückenbindung 1, 6 des Bicykloheptankernes statt, wenn Eucarvon als bicyklisch aufgefaßt wird:

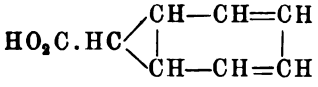
Eucarvon — Dihydroeucarveol



Nebenbei wird in nicht unerheblicher Menge der entsprechende gesättigte Alkohol Tetrahydroeucarveol, $C_{10}H_{19}.OH$, oder Trimethyl-1, 4, 4-cycloheptanol-2 gebildet. Letzterer siedet bei 219 bis 220° und liefert ein bei 74 bis 75° schmelzendes Phenylurethan, $C_{10}H_{19}.O.CO.NH.C_6H_5$, (Wallach und Köhler).

2. Norcaradiëncarbonsäure, $C_7H_7.CO_2H$.

Diese Verbindung enthält zwei Doppelbindungen und ist wahrscheinlich Bicyklo-(0, 1, 4]-heptadiën-2, 4-carbonsäure-7:



Der Äthylester derselben wurde schon vor geraumer Zeit von Curtius und Buchner[2]) durch Einwirkung von Diazoessigsäureester auf Benzol erhalten und, da er mit Phenylessigsäureester isomer ist, als Pseudophenylessigester bezeichnet:

$$C_6H_6 + N_2:CH.CO_2R = C_7H_7.CO_2R + N_2.$$

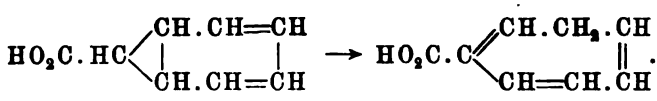
Buchner[3]) untersuchte es später genauer und erteilte der Säure die oben angegebene Konstitution, nachdem er außer jeden Zweifel

[1]) Wallach u. Löhr, Ann. Chem. Pharm. 305, 242 (1899). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 2377 (1885). — [3]) Ibid. 29, 106 (1896); 30, 632 (1897); 31, 2241 (1898); Braren u. Buchner, ibid. 34, 982 (1901).

gestellt hatte (siehe unten), daß die Pseudophenylessigsäure oder N caradiëncarbonsäure, wie sie später genannt wurde, sowohl d Cyklopropan- wie den Cyklohexanring enthält.

Um den Norcaradiëncarbonsäureester, $C_{10}H_{12}O_2$, zu erhalt werden Diazoessigsäureäthylester (je 4 ccm) und Benzol (je 20 ccm) geschlossenen Rohr acht Stunden lang auf 130 bis 135° erhitzt, Benzol im Wasserbade entfernt, bis die Temperatur im Rückstand 97° gestiegen ist, und das Produkt mit Wasserdampf übergetrieben. durch viermaliges Ausäthern isolierte Ester wird im Vakuum fraktioni Der Ester ist ein farbloses, bei 108° unter 13 mm Druck siedendes vom spez. Gew. 1,041 bei 15° und charakteristischem Geruch. konzentrierter Schwefelsäure gibt er eine intensiv kirschrote Färbu die über Violett allmählich in Indigoblau mit kupferrotem Reflex üb geht, um später in Grün und schließlich in Gelb zu spielen.

Die freie Norcaradiëncarbonsäure, $C_7H_7.CO_2H$, wird ihrem Amid durch Verseifen mit 30proz. Schwefelsäure erhalten durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Sie ist ein farbl schwach riechendes Öl, welches bei — 18° zu kleinen, schon unter 0° schmelzenden Nadeln erstarrt und die obige Farbreaktion mit zentrierter Schwefelsäure zeigt. Beim Erhitzen mit Wasser auf bleibt die Säure fast unverändert, oberhalb 150° geht sie in β-Cykloheptatriën-1, 4, 6-carbonsäure-1 (S. 879) über:



Von Kaliumpermanganat wird Norcaradiëncarbonsäure sofor gegriffen; sie entfärbt auch Bromlösung, unter Bildung eines Di- eines Tetrabromids.

Das Amid, $C_7H_7.CO.NH_2$, entsteht aus dem Äthylester mehrwöchentlichen Schütteln mit konzentriertem (bei 0° gesätti Ammoniak. Es kristallisiert aus heißem Wasser in seidenglänz Blättchen vom Schmelzp. 141° und färbt sich an der Luft gelb. Verseifen mit Natronlauge entsteht Cykloheptatriën-1, 3, 5-carbons (S. 878).

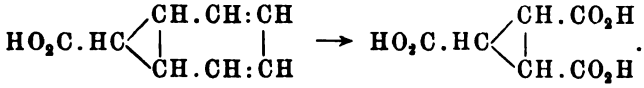
Das Anilid, $C_7H_7.CO.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 141 bis 14

Norcaradiëncarbonsäuredibromid-2, 5, $C_7H_7Br_2.CO_2H$ als Kristallpulver erhalten, wenn die in Schwefelkohlenstoff gelöste mit der berechneten Menge Brom versetzt wird, und schmilzt b bis 166° unter völliger Zersetzung.

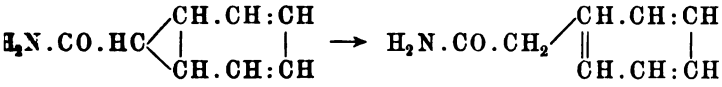
Norcaradiëncarbonsäure-1-tetrabromid-2, 3, 4, 5, C_7 $.CO_2H$, ist die einzig bekannte gesättigte Verbindung dieser Rei entsteht durch Zugabe von vier Atomen Brom zu der Eisessig der Säure und längeres Stehen. Aus Äther umkristallisiert, s

Körper unter Zersetzung bei 233 bis 235°. Zinkstaub und Essig- e regenerieren die ursprüngliche Säure.

Bei der Oxydation der Norcaradiëncarbonsäure mit Kaliumper- ganat entstehen, neben Terephtalsäure, Phtalsäure (über ihre ung vgl. Buchner[1]) und Benzoësäure, trans-Cyklopropantricarbon- e-1, 2, 3:



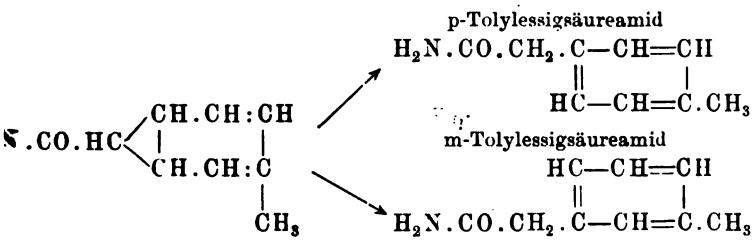
Da das Amid der Norcaradiëncarbonsäure schon beim Eintragen onzentrierter Schwefelsäure in Phenylacetamid übergeht:



ind dadurch sowohl der Cyklopropan- wie der Cyklohexanring in Säure sicher nachgewiesen.

Die Aufspaltung des Bicyklo-[0, 1, 4]-heptanringes in der Stellung , unter Bildung von Cykloheptanderivaten, tritt leicht ein. Diese wandlungen wurden schon oben, wie auch bei den Cykloheptatriën- bonsäuren behandelt.

Ein Homologes des Norcaradiëncarbonsäureesters liegt in dem annten Pseudotolylessigester von Curtius und Buchner[2]) r, welcher aus Diazoessigester und Toluol entsteht. Derselbe hat als Methyl-3-norcaradiën-2,4-carbonsäureäthylester-7, $C_7H_6.CO_2C_2H_5$, erwiesen, was daraus hervorgeht, daß das zu- rige Amid, mit 30 proz. Schwefelsäure gekocht, in viel p-Tolylessig- eamid und wenig m-Tolylessigsäureamid übergeht:



Der Äthylester siedet unter 15 mm Druck bei 122 bis 126° und ist unbedeutend gelblich gefärbtes Öl von starkem, nicht unangenehmem uch. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine intensiv hell- Färbung. Der Ester ist ein Gemenge und enthält außer dem hylnorcaradiëncarbonsäureester Umwandlungsprodukte desselben

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 109 (1896); 34, 984 (1901). — [2]) Ibid. 2378 (1885); Buchner und Kurtz, ibid, 29, 106 (1896); Buchner und dmann, ibid. 36, 3509 (1903).

(Methylcycloheptatriëncarbonsäureester, vgl. S. 880). Mit konzentrie Ammoniak längere Zeit geschüttelt, bleiben letztere unangegr während ersterer in das

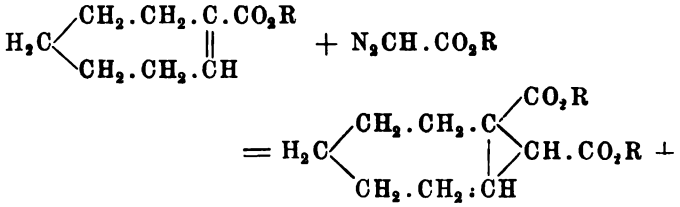
Methylnorcaradiëncarbonsäureamid, $CH_3.C_7H_6.CO.$ übergeht, welches bei 131° schmilzt, sich allmählich gelb färbt und konzentrierter Schwefelsäure starke Rotfärbung gibt.

Durch Kochen mit 20proz. Schwefelsäure liefert das Amid ölige Säure, wohl die freie Methylnorcaradiëncarbonsäure (Buch und Feldmann).

D. Verbindungen mit kombiniertem Cyklopropan- u Cycloheptankern.

Derivate des Bicyklo-[0, 1, 5]-oktans.

Durch Eintropfen von Diazoessigester in auf 140 bis 145° e den Cyklohepten-1-carbonsäureäthylester versuchten Buchne Scheda[1]) nach folgender Gleichung ein Derivat des Bicyklo-[0 oktans darzustellen:



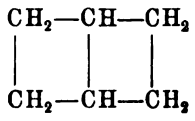
Es entstand dabei ein Estergemisch, welches nach dem Ve viel ungesättigte Säuren (Cyklooktendicarbonsäuren?) enthielt. Zerstörung der letzteren mittels Kaliumpermanganat wurden zwe basische kristallinische Säuren erhalten, welche die Zusammens $C_8H_{12}(CO_2H)_2$ hatten, bei 231° bzw. 132° schmolzen und gesä Charakter aufwiesen. Der Nachweis, ob in ihnen (stereomere?) I oktanderivate vorliegen, bleibt einer künftigen genaueren Unters vorbehalten.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 931 (1904).

Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cyklobutanring.

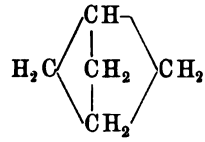
er den hierher gehörigen Verbindungen sind diejenigen, welche ring mit dem Dreiring kombiniert enthalten, schon im vorigen S. 897 ff.) behandelt worden. Die Kombinationen von zwei ankernen, welche in den hypothetischen Stammkörpern

Bicyklo-[0, 2, 2]-hexan

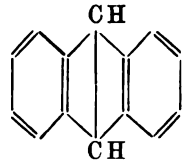


und

Bicyklo-[1, 1, 1]-pentan



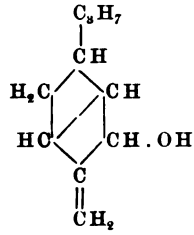
würden, sind, soweit bekannt[1]), bisher nicht unter den ali- n Verbindungen vertreten. Zwar kommt die erste Kombination ittigter Form in dem Anthracen



ren anthracenähnlichen Kohlenwasserstoffen vor; doch sind en Ringelemente zugleich an zwei Benzolkernen beteiligt; die len Körper besitzen daher überwiegenden Benzolcharakter.

---

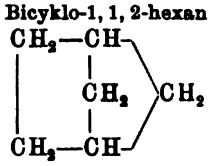
romm nimmt zwar in dem Sabinol, welches von ihm [Ber. d. hem. Ges. 33, 1191 (1900)] in folgender Weise formuliert wird:



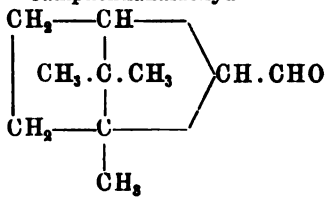
t von Bicyklo-[0, 2, 2]-hexan an. Wir haben uns doch (vgl. S. 194) it Semmlers angeschlossen, wonach der Körper einen kombinierten an- und -pentanring enthält.

Von einem Kern, welcher den Vier- und Fünfring kombiniert hält, sind bisher keine Derivate sicher bekannt. Dahin würden s dings die Verbindungen der Camphenilangruppe, in der von B und Jagelki[1]) gegebenen Formulierung (S. 157) gehören, nach wel z. B. Camphenilanaldehyd und Camphenilon Derivate des Bicy 1, 1, 2-hexans wären:

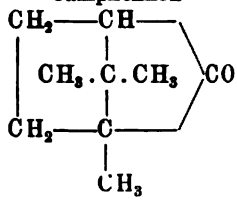
Bicyklo-1, 1, 2-hexan



Camphenilanaldehyd



Camphenilon



Es scheint uns jedoch die Anschauung Wagners[2]), nach we die Verbindungen dieser Gruppe dem Camphen nahe verwandt wahrscheinlicher; es werden deshalb die Camphenilanverbindung Derivate des zwei Fünfringe enthaltenden Bicyklo-[1, 2, 2]-heptan gefaßt und im folgenden Kapitel behandelt.

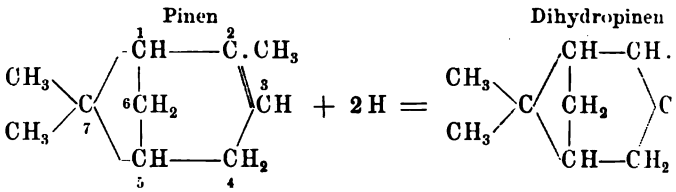
Derivate des Bicyklo-[1, 1, 3]-heptans.

A. Die Pinangruppe.

1. Gesättigte Verbindungen.

Die Verbindungen der Pinangruppe (vgl. S. 887) sind sämtli dem Pinen genetisch verknüpft. Von diesem Terpen, dem Trin 2, 7. 7-bicyklo-[1, 1, 3]-hepten-2, leitet sich zunächst durch Additi zwei Wasserstoffatomen das Dihydropinen ab:

Pinen + 2H = Dihydropinen



Dieses Dihydropinen, $C_{10}H_{18}$, welches je nach der angew Nomenklatur Pinan oder Trimethyl-2, 7, 7-bicyklo-[1, 1, 3]-h genannt werden kann, liegt allem Anschein nach in dem Kohlen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 310, 112 (1900). — [2]) Journ. russ. phys Ges. 31, 680 (1899).

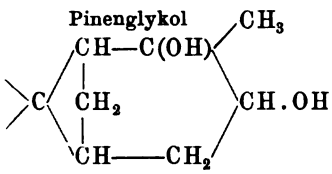
:, welchen Sabatier und Senderens[1]) durch Leiten von npfen und Wasserstoff über erhitztes Nickel erhielten, und der on Berthelot[2]), wenn auch in unreinem Zustande und mit Kohlenwasserstoffen gemischt, durch Erhitzen von Pinen mit ırstoffsäure (spez. Gew. 2,02) auf 280° dargestellt wurde.

ydropinen ist eine campherartig riechende Flüssigkeit, welche ' siedet und das spez. Gew. $D_4^0 = 0{,}862$ besitzt. Es ist gewird aber wegen seiner bicyklischen Natur von Salpetersäure ismäßig leicht oxydiert und färbt sich an der Luft braun.

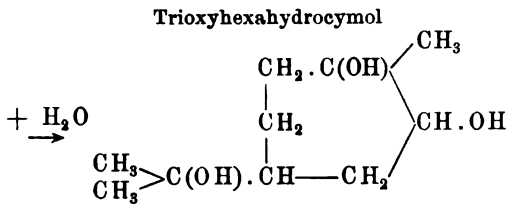
ch Addition von Brom, Nitrosylchlorid usw. an Pinen entstehen Derivate des Dihydropinens, welche indes zusammen mit Pinen t werden sollen. Nur die folgenden Derivate des Dihydro- erden hier aufgenommen.

ıenglykol oder Pinandiol-2, 3, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, wurde von r[3]) durch vorsichtige Oxydation von Pinen mit Kaliumpermanhalten. Es siedet unter 21 mm Druck bei 150 bis 152°, und ıe kristallinische, äußerst hygroskopische Masse dar, woraus ıhaltende Fraktionierung und Umkristallisieren aus Essigester vom Schmelzp. 76 bis 78° erhalten wurden, die wahrscheinlich ıen Glykol darstellten. Durch Kochen der ursprünglichen Substanz mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure entsteht hlich Pinol (S. 737), wohl unter intermediärer Bildung von xahydrocymol

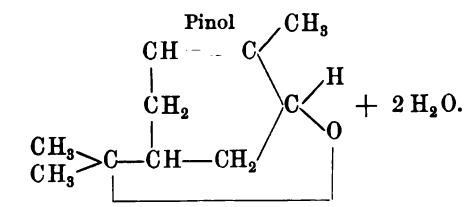
Pinenglykol



Trioxyhexahydrocymol



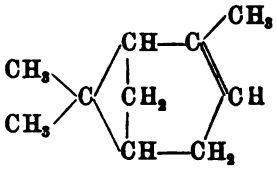
Pinol



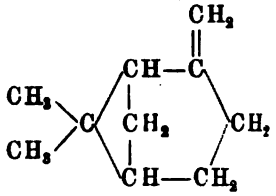
ompt. rend. **132**, 1254 (1901). — [2]) Jahresber. **1869**, 332. — [3]) Ber. h. chem. Ges. **27**, 2270 (1894).

Nopinon, $C_9H_{14}O$, entsteht in kleiner Menge bei der Oxyd des rohen Pinens mit Kaliumpermanganat (v. Baeyer[1]), sowie Nopinsäure (s. unten) mit Bleisuperoxyd[2]). Da weder Nopinon die Nopinsäure aus reinem, von Pinennitrosochlorid (S. 929) erhalt Pinen gewonnen werden, ist wohl die Bildung dieser Körper auf Vorkommen des Pseudopinens[3]) in dem rohen Pinen zurückzufü

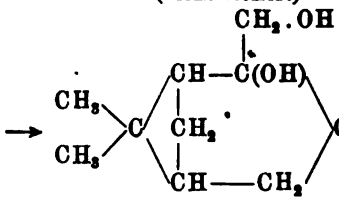
ortho-Pinen
gewöhnliches Pinen



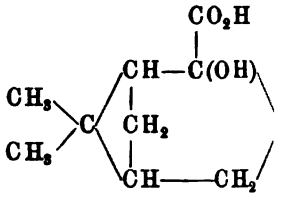
Pseudopinen



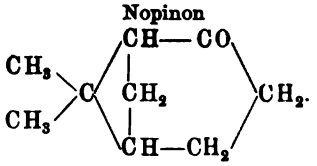
Pseudopinenglykol
(nicht isoliert)



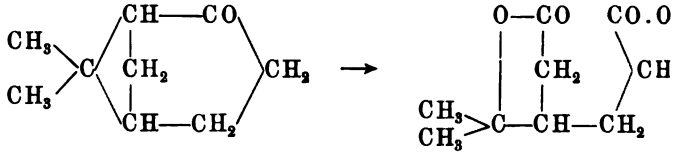
Nopinsäure



Nopinon



Nopinon wäre demnach als Dimethyl-7,7-bicyklo-(1, heptanon-2 aufzufassen. Es siedet bei 209 bis 211°, besitzt erfrischenden Geruch und ist gegen Kaliumpermanganat gesättigt der Oxydation mit eisgekühlter rauchender Salpetersäure entst guter Ausbeute Homoterpenylsäure:



Nopinon liefert ein öliges Oxim, ein bei 188,5° schmelzendes carbazon, $C_9H_{14}:N_2H.CO.NH_2$, sowie eine Benzylidenverbin $C_9H_{12}(CH.C_6H_5)O$, welche bei 106 bis 107° schmilzt.

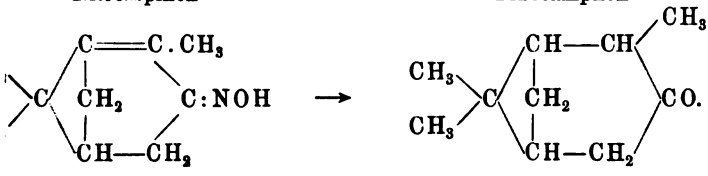
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 22, 25 (1896); Wallach, Centralbl. 1899, II, 1052. — [2]) v. Baeyer und Villiger, Ber. d. chem. Ges. 29, 1927 (1896). — [3]) Vgl. Semmler, ibid. **33**. 1458 (19

Nopinsäure oder Dimethyl-7,7-bicyklo-[1,1,3]-heptanol-bonsäure-2, $C_9H_{14}(OH).CO_2H$, entsteht, wie oben erwähnt, einer Menge bei der Oxydation von rohem Pinen mit Kaliumanganat. Sie wird von der Pinonsäure und anderen Säuren verst ihres schwerlöslichen Natronsalzes, $C_{10}H_{15}O_3Na$, getrennt. opinsäure schmilzt bei 125°, ist in Wasser schwer löslich und lzt beim Erwärmen damit zu allmählich erstarrenden Öltropfen. i die Oxydation zu Nopinon (siehe oben) wird sie als eine α-Oxyasäure charakterisiert. Von Bromwasserstoff-Eisessig wird sie zu etrahydrocuminsäure verwandelt, mit verdünnter Schwefelsäure sie bei 100° Dihydrocuminsäure, die weiter in Cuminsäure überar ist (v. Baeyer und Villiger).

Pinocamphon, $C_{10}H_{16}O$, erhielten Wallach und Smythe[1]), Pinylamin, durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf opinen. Seine Bildung läßt sich durch folgende Formeln veranlichen:

Nitrosopinen → Pinocamphon



Pinocamphon wäre daher Trimethyl-2,7,7-bicyklo-[1,1,3]-hepta-. Es stellt ein terpentinartig riechendes Öl dar, welches bei 211 3° siedet und das spez. Gew. 0,959 besitzt, ist gesättigt und bildet i 86 bis 87° schmelzendes Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, sowie ein Semiazon, $C_{10}H_{16}:N_2H.CO.NH_2$, welches bei 199 bis 200° schmilzt. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol wird der entsprechende ol gebildet. Dieses Pinocampheol, $C_{10}H_{17}.OH$, ist eine zähe, 18 bis 219° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,9655. Beim zen mit Chlorzink geht es in Cymol über. Sein mit Carbanil entdes Phenylurethan, $C_{10}H_{17}.O.CO.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 98°. Durch Kochen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure wird das Pinonoxim zu einem bei 224 bis 228° siedenden, monocyklischen il, $C_9H_{15}.CN$, aufgespalten, welches bei der Verseifung die Pinopholensäure, $C_9H_{15}.CO_2H$, liefert, deren Amid bei 116° lzt. Mit Natrium und Alkohol entsteht aus dem Pinocamphonoxim Pinocamphylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, eine flüssige Base, deren amid, $C_{10}H_{17}.NH.CO.NH_2$, bei 204°, und Acetylverbindung 20° schmilzt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 300, 286 (1898); Chem. Centralbl. 1898, I, 573; ach und Rojahn, Ann. Chem. Pharm. 313, 363 (1900).

2. Gruppe des Pinens.

Wie in dem theoretischen Teil (S. 165) hervorgehoben, ist Pi $C_{10}H_{16}$, welches den Hauptbestandteil des gewöhnlichen Terpenti aus den *Pinus*arten darstellt, seit lange bekannt, wenn auch er dem letzten Jahrhundert rein dargestellt worden. Außerdem ist P wie unten gezeigt werden wird, in einer großen Anzahl anderer rischer Öle aufgefunden worden. Der Name Pinen wurde dem T wegen des reichlichen Vorkommens in den Harzsäften der *I* gattungen gegeben.

Pinen kommt in zwei optisch aktiven Formen vor, doch z diese in verschiedenem Material eine sehr verschiedene Drehung.

d-Pinen ist in den nördlich wachsenden *Pinus*arten vorh und kommt daher in amerikanischen, schwedischen, russische finnländischen Terpentinsorten vor. Doch ist es auch in der im wachsenden *Pinus Khasyana*, einer im indischen Burma wach Art, und zwar in stark rechtsdrehender Form vorhanden. Auf ist diese Modifikation aufgefunden worden im Cypressenöl, Stern Campheröl, Lorbeerblätter- und Lorbeerbeerenöl, Macisöl, Fer Galbanumöl, Corianderöl, Niauliöl, Myrtenöl, Chekenblätteröl, Eu tusöl (*Eucalyptus globulus*), französischem Basilicumöl, Spiköl un farnöl[1]). Die höchste Rechtsdrehung ist von Flavitzky[2]) d-Pinen aus dem Öl der Nadeln der sibirischen Ceder (*Pinus C* aufgefunden worden. Dieses d-Pinen siedet bei 156° (unter 7 Druck) und besitzt das spez. Gew. $D_4^{20} = 0{,}8585$, sowie das Dr vermögen $[\alpha]_D = +45{,}04$ bei 18°.

l-Pinen, der Hauptbestandteil der Terpene der südeurop *Pinus*arten, kommt im französischen und italienischen Terpenti Außerdem ist es ein Bestandteil der Edeltannen- und -zapfen Fichtennadeln- und Latschkiefernöles, des englischen Kiefernn des Hemlocktannenöles, des sibirischen Fichtennadelnöles u Öles von *Abies canadensis*. Es ist ferner aufgefunden wor Weißzimtöl, Weihrauchöl, Cajeputöl, Baldrian- und Kessov im Thymianöl, Krauseminzöl, im Öl der Früchte von *Petr sativum* (Petersiliensamenöl) und Hasselwurzöl[1]). Die höchste D $[\alpha]_D = -43{,}4$ ist für l-Pinen aus französischem Terpentinöl aufg worden (Flavitzky[3]). Dasselbe Präparat zeigte den Siedep. 1 die Dichte 0,8587 bei 20°.

Außerdem kommt l-Pinen in geringer Menge im Wachold Thujaöl, Muskatnußöl, Massoyrindenöl, Sassafrasblätteröl, Ros im Pfefferminz-, Salbei- und Lavendelöl, sowie in den Ölen aus *capitatus*, *Satureja Thymbra* und *Asa foetida* vor.

---

[1]) Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, S. 1 — [2]) Journ. prakt. Chem. [2] **45**, 115 (1892). — [3]) Ber. d. deuts Ges. **12**, 2357 (1879).

inen, welches von Wallach[1]) durch Einwirkung von Anilin nnitrosochlorid in der Wärme erhalten wurde, stellt den völlig ohlenwasserstoff dar. Nach Tilden[2]) regeneriert man das sser unter Anwendung von Methylanilin, wobei die Reaktion verläuft. Der Siedepunkt liegt bei 155 bis 156° und das ie Gewicht beträgt bei 20° 0,858.

egen sind die durch Fraktionierung der Handelsterpentine n aktiven Pinene im allgemeinen keine reine Substanzen. Be- die Pinenfraktionen des amerikanischen Terpentins enthalten Teil d-Pinen, weil die Drehung immer niedrig ist. Nach beruht dies darauf, daß das amerikanische Terpentinöl Ge- on Ölen verschiedener *Pinus*arten ist; die Hauptmenge stammt *us Australis*, der beigemengte, stark linksdrehende Bestandteil *us palustris* her. Aber außerdem ist dem d-Pinen aus ameri- m, wie auch dem l-Pinen aus französischem Terpentin, immer des, höher siedendes Terpen beigemischt, welches sich in den Fraktionen anreichert und die ursprüngliche Drehung in die gesetzte verwandelt[4]). Eine systematische Untersuchung der lenen Fraktionen in dieser Hinsicht ergab folgendes:

ikanisches Terpentinöl (nach fünfmaliger Fraktionierung).

D_{15}^{15}	Diff. für D	$[\alpha]_D$ für das Pinen	Diff. für $[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$ für $C_{10}H_{17}Cl$ in alkoh. Lösung	Diff.	Menge der Fraktion g
0,8635		+ 14,61		+ 2,51		64
	+ 0,0008		— 0,89		— 1,01	
0,8643		+ 13,72		+ 1,50		323
	+ 0,0009		— 3,05		— 0,40	
0,8652		+ 10,67		+ 1,1		243
	+ 0,0011		— 3,60		— 1,47	
0,8663		+ 7,07		— 0,37		92
	+ 0,0008		— 3,49		— 0,98	
0,8655		+ 3,58		— 1,84		225
	+ 0,0031		— 3,94		— 1,44	
0,8686		— 0,36		— 2,82		275
	+ 0,0014		— 4,24		—	
0,8700		— 4,60		— 4,26		217
	+ 0,0007		—		—	
0,8707		—		—		—
	+ 0,0008		—		—	
0,8715		— 10,58		— 6,08		112
	+ 0,0007				— 1,27	
0,8722		— 13,38	— 2,80	— 7,35		49
	+ 0,0023				—	
0,8745		— 13,17	+ 0,21	—		134

nn. Chem. Pharm. **252**, 132 (1889); **258**, 343 (1890). — [2]) Chem. **1904**, II, 220. — [3]) Ibid. **1892**, II, 174; **1893**, I, 835; **1899**, II, Aschan und Ahlström, Privatmitteilung.

Französisches Terpentinöl (nach fünfmaliger Fraktionierung

Fraktion Grad	D_{15}^{15}	Diff. für D	$[\alpha]_D$ für das Pinen	Diff. für $[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$ für $C_{10}H_{17}Cl$ in alkoh. Lösung	Diff.
153—155	0,8637		— 42,30		— 8,75	
		+ 0,0017		— 1,79		— 0,55
155—156	0,8654		— 40,51		— 8,20	
		— 0,0005		— 1,02		+ 0,13
156—157	0,8649		— 39,49		— 8,33	
		+ 0,0014		— 2,11		— 0,07
157—158	0,8663		— 37,38		— 8,26	
		+ 0,0011		— 2,24		+ 0,46
158—159	0,8674		— 35,14		— 8,72	
		+ 0,0018		— 3,20		— 0,37
159—160	0,8692		— 31,94		— 8,45	
		+ 0,0010		— 2,05		+ 0,31
160—161	0,8702		— 29,89		— 8,76	
		+ 0,0014		— 3,01		— 0,20
161—162	0,8716		— 26,88		— 8,56	
		+ 0,0014		— 2,96		— 0,07
162—163	0,8730		— 23,92		— 8,49	
		+ 0,0108		— 5,68		—
163—173	0,8842		— 18,34		—	

In einer zweiten Probe französischen Terpentins ging die drehung bei 163° in Rechtsdrehung über. Dieselben Beobacht hat auch Semmler[1]) gemacht. Aus den Tabellen ist ersichtlich den beiden untersuchten Sorten je ein höher siedendes Terpe gemengt ist, welches ein entgegengesetztes Drehungsvermögen b Während aber dieses Terpen in dem amerikanischen Terpentin linksdrehendes Hydrochlorid übergeht, welches dem normalen, r drehenden Produkte beigemengt ist, hat das Hydrochlorid au Fraktionen des französischen Öles beinahe dieselbe Drehung; die Komponente in diesem Öle wird entweder nicht von dem Chlorw stoff affiziert, oder aber es bildet ein leichtlösliches bzw. flü Hydrochlorid.

Ob diese beigemengten Terpene die den gewöhnlichen (o Pinenen entsprechenden Pseudopinene (Semmler) sind, bleibt nachzuweisen. Wie schon unter Nopinon angeführt wurde (S. kommt in dem französischen Terpentinöl wenigstens in kleiner) ein solches Pseudopinen vor.

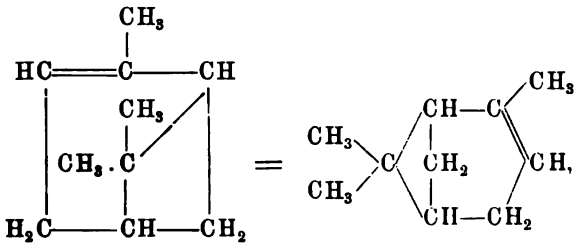
Um verhältnismäßig reine Pinene darzustellen, geht man vor Handelsprodukten aus und fraktioniert den mit festem Kali getrockn unter 160° siedenden Anteil mehrere Male, bis das spezifische Ge angenähert $D_4^{20} = 0{,}858$ oder $D_{15}^{15} = 0{,}8648$ wird. Wenn

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1458 (1900).

frisches Öl zur Verfügung steht, wird es zunächst vorteilhaft mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Trocknen mit Kali fraktioniert.

Der größte Anteil des Terpentinöles wird in Nordamerika und Südfrankreich gewonnen, während die Produktion in den skandinavischen Ländern und Rußland, in denen das Terpentinöl durch Schweelen (eine Art trockene Destillation) harzreicher Stämme und Wurzeln gewonnen wird, bedeutend geringer ist und den einheimischen Bedarf kaum deckt. Eine Anschauung über den großen Handelswert dieses Artikels erhält man aus folgenden Angaben[1]). Die Gesamtausfuhr aus Nordamerika betrug im Jahre 1896 etwa 348000 Fässer (à 150 kg). Die Gesamtausfuhr aus den Hauptstapelplätzen der Welt beträgt pro Jahr etwa 450000 Fässer im ungefähren Werte von 30 Millionen Mark. Das französische Terpentinöl ist im Handel geschätzter als das amerikanische und steht etwa 8 bis 10 Mark pro 100 kg im Preise höher.

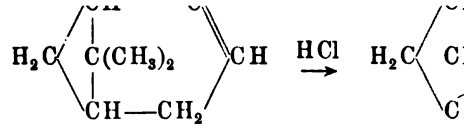
Über die Konstitution des Pinens und die Herleitung desselben weisen wir auf die ausführliche Darstellung im allgemeinen Teil (S. 165 ff.) hin. Die von Wagner vorgeschlagene Formel, welche wir in folgenden zwei Schreibarten mitteilen:



steht mit den Umsetzungen des Pinens am besten in Übereinstimmung. Nach derselben wäre Pinen Trimethyl-2, 7, 7-bicyklo-[1, 1, 3]-hepten-2.

Pinen enthält, seinem chemischen und spektrometrischen[2]) Verhalten nach, nur eine Äthylenbindung. Es vermag daher nur zwei additionelle Gruppen aufzunehmen. Beim Erhitzen auf 250 bis 270° wird es zu Dipenten umgelagert, feuchte Halogenwasserstoffsäuren verwandeln es schon bei gewöhnlicher Temperatur in die Dihalogenwasserstoffverbindungen des Dipentens (S. 167), unter Aufspaltung des Vierringes. Trockene Halogenwasserstoffsäuren, sowie Oxalsäure und Ameisensäure, lagern seinen Kern in den Kern der Campherverbindungen um (S. 150):

[1]) Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem., Bd. II, 1, S. 982 (1902). — [2]) Brühl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 153 (1892).

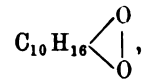


Durch alkoholische Schwefelsäure entsteh
und Terpinen (S. 132). In wässerig-alkoholisc
durch Salpetersäure in Terpinhydrat, von Eise
in Terpineol umgewandelt. Saure Oxydationsn
produkte Terephtalsäure und Terebinsäure, bei
tion mit Kaliumpermanganat entstehen über
Pinonsäure, Pinsäure usw. (S. 180), welche de
enthalten.

Durch Einwirkung von Chromylchlorid auf
in Schwefelkohlenstoff erhielten Henderson,
ein graubraunes Pulver von der Zusammensetz
welches durch Wasser zersetzt wird. Dabei en
ein Aldehyd, $C_9H_{15}.CHO$ und ein Keton, C_9
ölig, siedet bei 206 bis 207° (Druck 774 mm)
es Kaliumpermanganat sofort entfärbt und 1 Mo
aufnimmt. Das Semicarbazon, $C_{11}H_{17}ON_3$
228° unter Zersetzung. Bei der Oxydation r
zerfällt das Keton in Bromoform und p-Toluylsä

Der Aldehyd, $C_9H_{15}.CHO$, ist ein fester, b
der Körper von charakteristischem Geruch, der
Er bildet ein bei 191° schmelzendes Semicarb
wird von Salpetersäure oder Kaliumpermanganat
Säure, $C_9H_{15}.CO_2H$, oxydiert, welche bei 117°
Wasser schwer löslich ist.

pentinöl erhält dabei zugleich die Fähigkeit, stark oxydierend zu ken. Schönbein fand z. B., daß es Indigolösung entfärbt sowie aus Jodkalium abscheidet, Guajaktinktur bläut und Bleisuperoxyd Bleiessig abscheidet. In der letzten Zeit wurde die Erscheinung Engler[1]) und seinen Schülern eingehend untersucht. Wahrinlich enthält das „aktivierte" Terpentinöl eine durch Anlagerung einem Molekül Sauerstoff an das Pinen entstandene Verbindung



Superoxyd, welches die Hälfte seines Sauerstoffes an andere, sonst t oxydable Körper, die „Rezeptoren", abgibt. Die Aktivität verrindet aber allmählich, indem das Superoxyd weiter auf unanriffenes Terpentinöl einwirkt.

Die Bildung des „Sobrerols", welches durch Einwirkung von Luftrstoff und Wasser auf belichtetes Terpentinöl entsteht, wurde schon 71 besprochen.

Additionsprodukte des Pinens.

Pinendibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$, oder Cyklenbromid. Nach den ren Angaben[2]) vermag Pinen bis zu vier Atome Brom aufzunehmen. h Wallach[3]) erhält man durch Zufügen von zwei Atomen Brom zu r Lösung von Pinen in Tetrachlorkohlenstoff und Kochen nach Entung des Lösungsmittels mit alkoholischem Kali, außer einem öligen mid, ein festes Dibromid, welches bei 169 bis 170° schmilzt und tiv ist. Dieselbe Verbindung wird durch Einwirkung von unterniger Säure (Wagner und Ginzberg[4]), sowie von Brom in Gegent von Wasser auf Pinen (Genvresse und Faivre[5]) gebildet Durch andlung mit Zinkstaub und Alkohol entsteht ein bei 67,5° schmelzenund bei 153° siedendes Terpen, das Tricyklen oder Cyklen, $C_{10}H_{16}$, ches keine Doppelbindungen enthält[6]). Derselbe Kohlenwasserstoff mmt auch in dem gewöhnlichen Camphen vor und bleibt bei der

---

10, 54; Löw, Zeitschr. Chem. **1870**, 609; Schaer, Ber. d. deutsch. chem. . 6, 406 (1873); Radenowitsch, ibid. 6, 1208 (1873); Schiff, ibid. 2012 (1883); Kingzett, ibid. 29, Ref. 658 (1896).

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1669 (1897); **33**, 1090, 1100 (1900); gler u. Weißberg, ibid. **31**, 3046 (1898); Engler u. Frankenstein, l. **34**, 2933 (1901). — [2]) Deville, Ann. Chem. Pharm. **37**, 190 (1841); penheim, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 94, 627 (1872); Tilden, Journ. em. Soc. **53**, 882 (1888); **69**, 1009 (1896); Stchukarew, Journ. prakt. em. [2] **47**, 191 (1893). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **264**, 1 (1891). — [4]) Ber. eutsch. chem. Ges. **29**, 890 (1896). — [5]) Compt. rend. **137**, 130 (1903). — odlewski und Wagner, Chem. Centralbl. **1897**, I, 1055; Wagner, ycho und Zienkowski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1032 (1904); ycho und Zienkowski, Ann. Chem. Pharm. **340**, 24 (1905); vgl. Godsky, Chem. Zeit. **29**, 788 (1905); Chem. Centralbl. **1905**, II, 483.

es durch Einwirkung von rauchender Salzsäure vo
auf eine stark abgekühlte Mischung von Pinen (
Äthylnitrit dar und lehrte daraus durch Kochen
Anilin inaktives Pinen, und zwar nach folgender
nerieren[3]):

$$C_{10}H_{16}(NO)Cl + 2\,C_6H_5.NH_2 = H_2C$$
$$+ C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH_2 + C_{10}$$

Indes ist die Ausbeute an Nitrosochlorid auch nac
keine günstige, indem dabei viel Nebenprodukte, u
entstehen. Sie beträgt nach einer neueren Untersuc
wenn man von gewöhnlichem d-Pinen ausgeht, nu
dem stärker drehenden französischen l-Pinen ist
Geht man aber von einem inaktiven Gemenge von
steigt die Ausbeute bis auf 55 Proz.

Pinennitrosochlorid ist ein weißes, angenehr
zugleich säuerlich riechendes, weißes Pulver, wel
Chloroform und Ausfällen mit Methylalkohol g
Schmelzpunkt liegt bei 115°. Beim Stehen mit a
entsteht Hydrochlorcarvoxim (S. 811)[7]). Nach v
Nitrosochlorid ein Bisnitrosylderivat.

Pinennitrosobromid, $C_{10}H_{16}Br(N_2O_2)C_{10}$
die Chlorverbindung und schmilzt bei 91 bis 9
(Wallach[4]).

Pinennitrolamine. Durch Einwirkung von
nitrosochlorid in die entsprechenden Nitrolamine ü

$$C_{10}H_{16}(NO)Cl + \underset{\text{Piperidin}}{HNC_5H_{10}} = \underset{\text{Pinennitrolpi}}{C_{10}H_{16}(NO).}$$

Die Einwirkung findet in wässeriger oder a

t. Während Wallach[1]), welcher die Nitrolamine zuerst darie als monomolekular auffaßte, ist v. Baeyer der Ansicht, lben die dimolekulare Formel $R:N.C_{10}H_{16}(N_2O_2)C_{10}H_{16}.N:R$ Folgende seien erwähnt:

	Schmelzpunkt Grad
rolpropylamin	96
rolamylamin	105—106
rolpiperidin	118—119
rolbenzylamin	122—123

Nitrosochloride des d- und l-Pinens liefern identische, inaktive ne.

salpetriger Säure liefert Pinen ein öliges Nitrosit,

$$C_{10}H_{16}<^{NO}_{O.NO}$$ [2]).

der Einwirkung von Kaliumcyanid auf die alkoholische Lösung nitrosochlorids erhielt Tilden[3]) Pinennitrosocyanid,

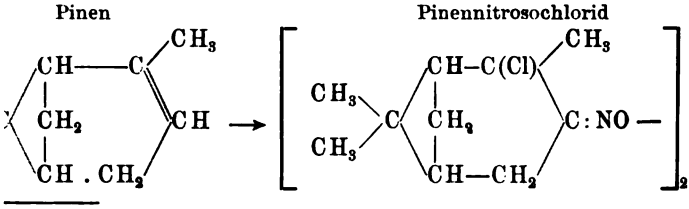
$$C_{10}H_{15}<^{N.OH}_{CN},$$

dicker Prismen, die bei 171° schmelzen. Der Körper reagiert itril und läßt sich in Derivate der entsprechenden Carbonsäure n.

Substitutionsderivate des Pinens.

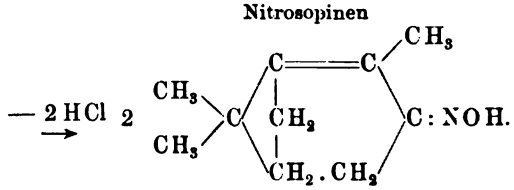
rosopinen, $C_{10}H_{16}NO$, ist das Oxim eines von einem isomeren h herleitenden Ketons[4]) und entsteht durch Einwirkung von hem Kali auf Pinennitrosochlorid[5]):

Pinen → Pinennitrosochlorid



allach und Frühstück, Ann. Chem. Pharm. **268**, 216 (1892); , ibid. **245**, 251 (1888); **252**, 130 (1889). — [2]) Pesci und Betelli, m. Ital. **16**, 337 (1886). — [3]) Chem. Centralbl. **1902**, II, 363; nd Burrows, ibid. **1905**, I, 1243; Journ. Chem. Soc. **87**, 344 (1905). llach und Smythe, Ann. Chem. Pharm. **300**, 286 (1898). — , Jahresber. **1875**, 390; Goldschmidt und Zürrer, Ber. d. hem. Ges. **18**, 2223 (1885); Wallach, ibid. **24**, 1547 (1891); Ann. arm. **268**, 198 (1892); v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**,); Urban und Kremers, Amer. Chem. Journ. **16**, 404 (1894); d Kremers, ibid. **17**, 607 (1895).

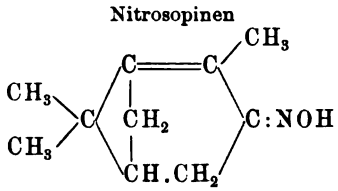
Nitrosopinen



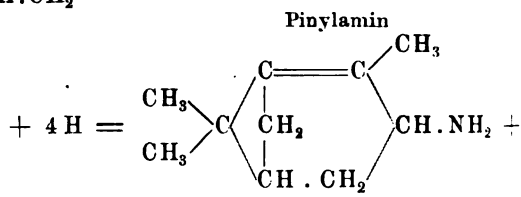
Nitrosopinen wäre daher als das Oxim des Trimethy bicyklo-[1, 1, 3]-hepten-1-ons-3 aufzufassen. Es kristalli Essigester in monoklinen, bei 132° schmelzenden Kristallen optisch inaktiv. Alkoholische Salzsäure verwandelt es in Hy carvoxim (S. 810). Beim Kochen mit Salzsäure entsteht n entsprechende Keton, sondern Carvakrol (v. Baeyer.) Bei der tion geht Nitrosopinen teils in Pinocamphon (S. 927), teils in

Pinylamin, $C_{10}H_{15}.NH_2$, über (Wallach und Loren Reaktion könnte in folgender Weise formuliert werden:

Nitrosopinen



Pinylamin



Pinylamin wäre demnach als Trimethyl-2, 7, 7-bicyklo-[hepten-1-amin-3 aufzufassen. Es bildet ein schwer lösliche und läßt sich vermittelst desselben leicht in reinem Zustande i Die freie Base ist ein dickes, bei 207 bis 208° siedendes Öl vo Gew. 0,943 bei 17°. Das Hydrochlorid, $C_{10}H_{17}N.HCl$ (Schmel bis 230°), zerfällt beim Erhitzen in Salmiak und Cymol. Salpetrig verwandelt das Pinylamin in Isocarveol, $C_{10}H_{15}.OH$. Wie schon hervorgehoben, ist letzteres als ein zweifach ungesättigter Alko Cyklohexanreihe aufzufassen; es ist nicht ausgeschlossen, da Pinylamin dieser Reihe angehört.

Als Aminoterebenten, $C_{10}H_{15}.NH_2$, wird eine mit Pi isomere Base bezeichnet, welche aus dem Pinennitrosit (sieh in folgender Weise entsteht (Pesci und Betelli[2]). Durch Einw von Ammoniak geht das Nitrosit in das sogenannte Nitrotereb

[1]) Ann. Chem. Pharm. 268, 197 (1892). — [2]) Gazz. chim. Ital. (1886).

$H_{15}.NO_2$, über, welches bei der Reduktion Aminoterebenten liefert. Base siedet bei 94 bis 97° (Druck 9 bis 13 mm) und ist optisch iv. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid entsteht das Pinentalimid, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>N.C_{10}H_{15}$, welches bei 99 bis 100° schmilzt[1]).

Folgende Verbindungen, welche von Genvresse[2]) dargestellt sind, ten sich von Pinen her, doch ist ihre Konstitution bisher unbekannt.

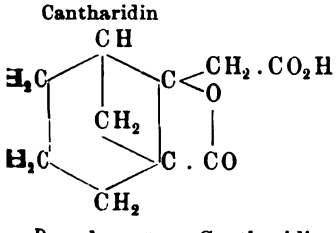
Pinenol, $C_{10}H_{15}.OH$, entsteht als angenehm riechende, bei 225° ruck 740 mm) siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,9952 bei 0°, an man nitrose Dämpfe in stark abgekühltes Pinen einleitet und das ktionsprodukt zuerst mit Wasserdampf, dann, zur Zersetzung der kstoffverbindungen, unter gewöhnlichem Druck destilliert und schließ- im Vakuum rektifiziert. Pinenol ist optisch aktiv und wird von sphorpentoxyd unter Bildung von Cymol zersetzt. Die Alkoholnatur l durch die Bildung eines Acetates, $C_{10}H_{15}.O.C_2H_3O$, welches 150° unter 40 mm Druck siedet, sowie durch die Bildung eines ons bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch festgestellt. Dieses

Pinenon, $C_{10}H_{14}O$, ist eine angenehm riechende, bei 132° (Druck mm) siedende Flüssigkeit, welche das spez. Gew. 0,9953 bei 0° bet und aktiv ist. Das Oxim, $C_{10}H_{14}:NOH$, schmilzt bei 89° und iert zwei Atome Brom. Das Semicarbazon zeigt den Schmelzp. 82°.

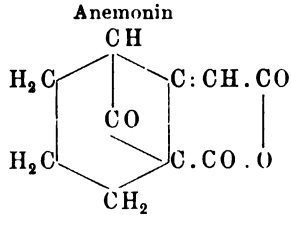
B. Gruppe des Cantharidins und Anemonins.

Nach den Untersuchungen von Hans Meyer dürften diese beiden ikatorisch (blasenziehend) wirkenden Stoffe den Norpinan- oder Bilo-[1, 1, 3]-heptankern enthalten und in folgender Art konstituiert sein:

Cantharidin



Anemonin



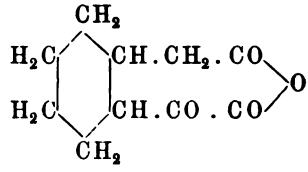
Danach wäre Cantharidin das Lakton der Bicyklo-[1, 1, 3]-tanol-6-essig-6-carbonsäure-1, Anemonin wieder Bicyklo-[1, 1, 3]-tanon-7-glyoxyl-6-carbonsäure-1-anhydrid. Die nahe Verwandtaft der beiden Substanzen, von denen ersterer ein animalischer Stoff, sterer ein Produkt des Pflanzenlebens ist, erscheint auf den ersten ck befremdend. Wie aber H. Meyer[3]) hervorgehoben hat, bevorgen die Larven, z. B. der das Cantharidin erzeugenden Maiwürmer,

[1]) Pesci, Gazz. chim. Ital. **21**, 1 (1891). — [2]) Compt. rend. **130**, 918 (0). — [3]) Monatsh. f. Chemie **17**, 298 (1896).

gerade die Blumen der Ranunculaceen, bei denen das Anemonin v breitet ist. Es scheint daher die Annahme nicht unbegründet, daß genannten Käfer ihr Gift als Anemonin aufnehmen, um es in ihr Körper umzuwandeln und zu Cantharidin zu reduzieren.

1. Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$.

Die blasenziehenden Eigenschaften der spanischen Fliege (*L. vesicatoria*) sind seit sehr langer Zeit bekannt; das Insekt wurde i dem Grunde schon bei den Alten für Heilzwecke angewandt. Robiq und Thierry[1]) isolierten 1835 aus demselben den wirksamen Besta teil in Form einer kristallinischen, als Cantharidin bezeichneten V bindung, die später auch in anderen Käfern, wie *Mylabris cicho Meloë* usw. aufgefunden wurde[2]). Durch die wichtigen Arbei Piccards[3]) wurde nicht nur die Zusammensetzung und Molekulargr des Körpers festgestellt, sondern auch nachgewiesen, daß Canthari ein hydrierter Benzolkörper ist, da es in o-Xylol und sein Dihyc derivat, das Cantharen, C_8H_{12}, leicht übergeht. Unter den Forsch welche das chemische Verhalten des Cantharidins weiterhin untersuch sind Homolka, Anderlini und Spiegel zu nennen. Nach dem E genannten wäre es als das Anhydrid einer nicht isolierbaren Dicarl säure, der Cantharidinsäure, aufzufassen[4]), und nachdem es nachgewi wurde[5]), daß Cantharidin mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin reag legte Spiegel[6]) demselben die Konstitution



bei, wonach es als das Anhydrid einer Ketodicarbonsäure erschein

Nach einer Reihe eingehender Untersuchungen von Hans Me wurde schließlich dem Cantharidin die eingangs erwähnte Konstitu formel beigelegt, welche mit dem Verhalten desselben und seiner De gut übereinstimmt. Nach ihm sind die Einwirkungsprodukte Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf den Körper kein Hydrazon Oxim, sondern ein Hydrazid bzw. Oximid.

Zur Darstellung des Cantharidins werden die fein gepulverte mit Magnesia zu einem Brei angerührten Käfer im Wasserbad

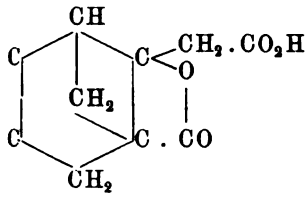
[1]) Ann. Chem. Pharm. **15**, 315 (1835). — [2]) Warner, Jahresber. **1857**, 566; Ferrer, ibid. **1860**, 597; Blum, Zeitschr. f. Chem. **186** — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1504 (1877); **11**, 2120 (1878); 1 (1879); **19**, 1404 (1886). — [4]) Ibid. **19**, 1082 (1886). — [5]) Homolk cit.; Anderlini, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 485 (1890); **24**, 1993 Spiegel, ibid. **25**, 1468, 2956 (1892); **26**, 140 (1893). — [6]) Loc. [7]) Monatsh. f. Chem. **18**, 393 (1897); **19**, 707 (1898); **21**, 965 (1900).

net, die Masse mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther aus-
üttelt. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückgebliebene
rodukt wird mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus Chloro-
oder Alkohol umkristallisiert.

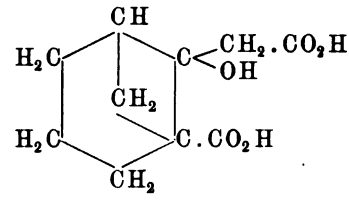
Cantharidin bildet trikline, bei 218° schmelzende Tafeln, die in
ser sehr schwer löslich, in Äther und Alkohol leichter, in Chloro-
und Ameisensäure ziemlich leicht löslich sind und blasenziehend
en. Es ist gegen soda-alkalische Kaliumpermanganatlösung resistent
dadurch als eine gesättigte Verbindung charakterisiert (H. Meyer).
n von Salpetersäure wird es nur schwierig angegriffen, was auf der
ren Bindung des Laktonsauerstoffes beruht.

Da das Cantharidin nur schwer von wässerigen Agenzien benetzt
, wirkt Kalilauge selbst beim Erwärmen nur langsam darauf ein. Aus
m Grunde wurde die Carbonsäurenatur des Cantharidins anfangs
sehen, bis H. Meyer zeigte, daß es nach dem Anrühren mit Alkohol
t von Kalilauge schon in der Kälte aufgelöst wird, und in dieser
e seine Monobasicität nachweisen konnte. Durch kochende, über-
sige Kalilauge findet eine Aufspaltung des Laktonringes statt,
r Bildung des sekundären Salzes der zweibasischen Cantharidin-
re, $C_{10}H_{14}O_5$[1]); letztere ist in freiem Zustande unbeständig und
nach der Isolierung aus den Salzen wieder leicht in Cantharidin
:

Cantharidin

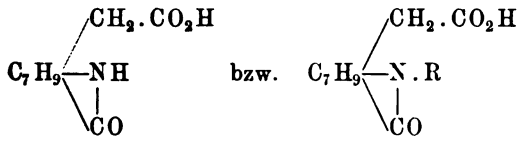


Cantharidinsäure



dem Silbersalz der Säure, sowie aus der methylalkoholischen Lösung
Kalisalzes erhält man mit Methyljodid den Dimethylester der
e, $C_8H_{11}(OH)(CO_2CH_3)_2$, welcher bei 81 bis 82° schmilzt und von
säure wieder zu Cantharidin verwandelt wird[2]).

Ammoniak und primäre Amine reagieren mit Cantharidin unter
ung von Cantharidinimid bzw. Alkyl- und arylsubstituierten Imiden
elben, von der Konstitution:

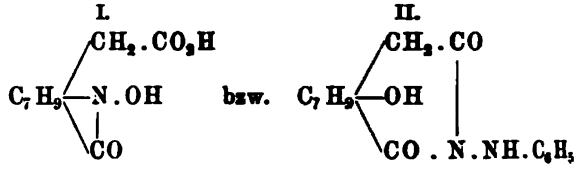


[1]) Dragendorff und Masing, Zeitschr. f. Chem. 1868, 308; 1872, Homolka, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 1083 (1886). — [2]) Derselbe. cit.; H. Meyer, Monatsh. f. Chem. 18, 397 (1897).

Das Cantharidinimid schmilzt bei 197°, das Cantha phenylimid bei 129°.

Die schon erwähnten Reaktionsprodukte mit Hydroxyla Phenylhydrazin könnten die folgende Konstitution eines Oxim und Oxyhydrazids (II.) besitzen:

I. II.



Ersteres schmilzt bei 166°, letzteres bei 237 bis 238°.

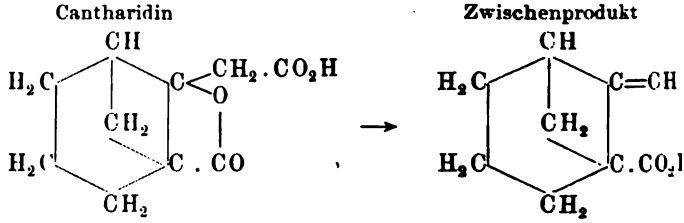
Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid geht Cantharidin o-Xylol über, bei der Destillation mit Natronkalk entsteht Cantharen (S. 780) (Piccard[1]). Derselbe Körper wird leichter aus der Cantharsäure (s. unten), welche beim Erhitzen mit Na oder Wasser unter Druck Kohlendioxyd abspaltet:

Cantharsäure Cantharen

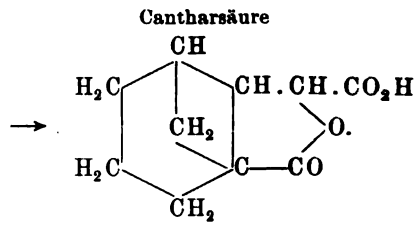
$$C_{10}H_{12}O_4 = 2\,CO_2 + C_8H_{12}.$$

Cantharsäure, welche mit Cantharidin isomer ist, entst Erhitzen von Cantharidin mit Jodwasserstoffsäure[2]), und besond schon in der Kälte, durch Behandlung desselben mit Chlorsulfo H. Meyer erklärte diese Umwandlung als einen Übergang des β- in ein γ-Lakton, unter intermediärer Bildung eines unge Zwischenproduktes:

Cantharidin Zwischenprodukt



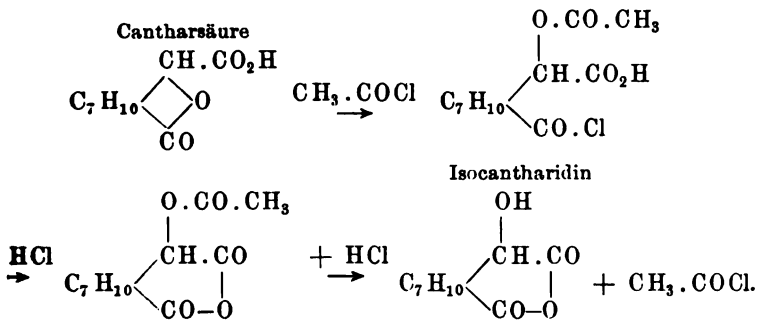
Cantharsäure



[1]) Vgl. auch H. Meyer, loc. cit., sowie Harries u. Anton Chem. Pharm. 328, 115 (1903). — [2]) Piccard, Ber. d. deutsch. ch 10, 1504 (1877); 11, 2121 (1878); Homolka, ibid. 19, 1086 (18 [3]) Anderlini und Ghiro, ibid. 24, 1996 (1891).

Die Cantharsäure kristallisiert aus Wasser in großen, büschelig angeordneten Platten, welche bei 274 bis 275° schmelzen, und ist nicht die physiologische Wirkung des Cantharidins. Der in ihr befindene γ-Laktonring leistet einen erheblich größeren Widerstand gegen die hydrolytische Aufspaltung mittels Alkalien als der β-Laktonring des Cantharidins. Von alkalischer Kaliumpermanganatlösung wird Cantharsäure, wegen der sekundären Bindung der Laktonbrücke, momentan angegriffen. Beim Erhitzen mit Basen oder mit Wasser unter Druck bildet sich, unter Kohlendioxydabspaltung, Cantharen und wenig o-Xylol (Piccard). Mit alkoholischem Ammoniak reagiert die Cantharsäure unter Bildung des Cantharsäureimids, $C_{10}H_{13}NO_3$, einer Verbindung vom Schmelzp. 187° (Anderlini und Ghiro). Auch mit Hydroxylamin reagiert sie, und zwar unter Bildung des Cantharsäureoximids, $C_{10}H_{15}NO_4$ (Homolka), welches mit dem Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf Cantharidin (s. oben) isomer ist.

Isocantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$. Außer der Cantharsäure existiert ein zweites Isomeres des Cantharidins, welches Anderlini und Ghiro[1]) beim Erhitzen von Cantharsäure mit Acetylchlorid auf 135° erhielten. Die Bildung dieser Verbindung, welche sich wie ein Säureanhydrid verhält, wurde von H. Meyer[2]) in folgender Weise erklärt:

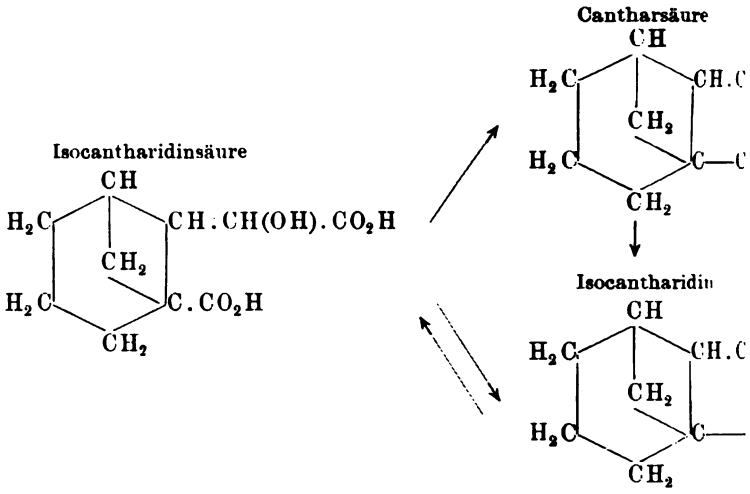


Isocantharidin kristallisiert aus Alkohol in großen, bei 76° schmelzenden Platten. Es ist in siedendem Wasser nur wenig löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten ölig aus. Beim Kochen mit Wasser liefert es die entsprechende Säure, die

Isocantharidinsäure, $C_{10}H_{14}O_5$, welche aus Wasser farblose Blättchen bildet und unscharf bei 160° schmilzt. Dabei, sowie beim längeren Erhitzen auf 95 bis 100°, findet Rückverwandlung in Isocantharidin statt. Kocht man die Säure längere Zeit mit Wasser, so geht sie dagegen in ihr Lakton, die Cantharsäure, über; dieselbe Verwandlung findet in einigen Minuten statt, wenn die Isocantharidinsäure mit verdünnten Mineralsäuren behandelt wird.

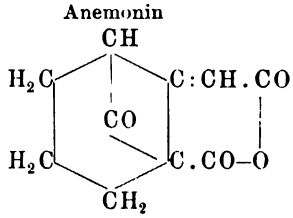
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1998 (1891). — [2]) Monatsh. f. Chem. **718** (1898).

Das Isocantharidin ist daher das Säureanhydrid einer zweiba α-Oxylaktonsäure, der Isocantharidinsäure, welche wieder d Lakton, der Cantharsäure, entsprechende Oxysäure ist:



2. Anemonin, $C_{10}H_8O_4$.

Die konstitutionellen Beziehungen des Anemonins zu de tharidin wurden schon oben (S. 937) erörtert. Daraus war nehmen, daß H. Meyer [1]) folgenden Ausdruck für den inneren Anemonins aufstellte:



Anemonin, $C_{10}H_8O_4$, kommt in vielen Ranunculacee *Ranunculus acris* und *flammula*, *Anemone pratensis*, *nemorosa* u *satilla* vor, welche einen beißenden Geschmack besitzen. Diese von einem Gehalt von dem Anemonen- oder Pulsatillenca her, woran besonders das frische Kraut von *Anemona pulsatill* ist. Destilliert man dasselbe mit Wasserdampf und extrahie brennend schmeckende und reizend riechende Destillat mit Chlo so nimmt dieses eine gelbe Flüssigkeit auf, woraus sich zunäc 150 bis 152° schmelzende Kristalle des von Heyer [2]) zuerst beschri

[1]) Monatsh. f. Chem. **17**, 283 (1896); **20**, 634 (1899). — [2]) Annalen **2**, 102.

nd von einer Reihe anderer Forscher[1]) beobachteten Anemonins ausscheiden. Aus der Mutterlauge kristallisiert dann in glänzenden Prismen der Anemonencampher, welcher einen stark reizenden Geruch besitzt und, auf die Haut gebracht, blasenziehend wirkt. Er zerfällt spontan in Anemonin, $C_{10}H_8O_4$, und Isoanemonsäure, $C_{10}H_{10}O_5$, welche vermittelst Chloroform oder Weingeist, welche nur ersteres aufnehmen, getrennt werden können. Ob das Anemonin, welches später von Hanriot[2]), Beckurts[3]) und Hans Meyer[4]) untersucht worden ist, schon in den Pflanzen neben dem Anemonencampher als solches existiert, ist nicht sicher festgestellt.

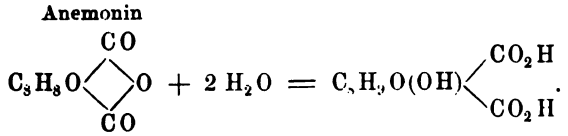
Anemonin scheidet sich aus Alkohol oder Benzol in langen glänzenden Nadeln, aus Chloroform in Platten aus. Es schmilzt bei 150 bis 152° und verwandelt sich, höher erhitzt, in eine gelbe, amorphe Substanz, die sich gegen 290° zersetzt.

Fehlingsche Lösung und sogar Silbernitrat wird von Anemonin in der Hitze reduziert. Von Oxydationsmitteln wird es entweder gar nicht angegriffen oder aber zu Produkten mit kleinem Molekulargewicht oxydiert. So liefert alkalische Kaliumpermanganatlösung schon in der Kälte — ein Beweis für die ungesättigte Natur des Körpers — Bernsteinsäure und Oxalsäure. Anemonin reagiert auch mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin, ohne jedoch die speziellen Aldehydreaktionen zu zeigen. Essigsäureanhydrid isomerisiert das Anemonin zu dem Isoanemonin, ein gelblich weißes, unlösliches Pulver.

Wie Schoor[5]) angibt, ist Anemonin, welchem er die Formel $C_{15}H_{12}O_6$ beilegte, ein Herzgift, welches die Funktionen des Zentralnervensystems vernichtet und unter Krämpfen und Lähmungserscheinungen den Tod herbeiführt.

Alkalien nehmen das Anemonin mit rotgelber bis blutroter Farbe auf, welche beim Ansäuern verschwindet. Dabei entsteht unter Wasseraufnahme die amorphe Anemoninsäure, $C_{10}H_{10}O_5 + H_2O$, und zwar wird nicht nur der Anhydridring des Anemonins geöffnet, sondern auch außerdem ein Molekül Wasser aufgenommen (H. Meyer):

Anemonin



Die Anemoninsäure, ein lichtbraunes Pulver, schmilzt bei 116 bis 117° und gibt unkristallisierbare Salze (Beckurts). In methyl- und äthyl-alkoholischer Lösung mit Natriummethylat bzw. -äthylat und den

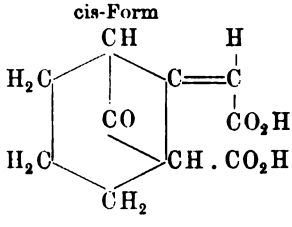
[1]) Schwarz, Mag. Pharm. 10, 193; 19, 168; Rabenhorst, Arch. Pharm. [2] 27, 98; Erdmann, Journ. prakt. Chem. 75, 209 (1858); Dobraschinsky, Journ. Pharm. [4] 1, 319 (1865); Schoor, Chem. Centralbl. 1893, II, 60. — [2]) Compt. rend. 104, 1284 (1887). — [3]) Arch. Pharm. 230, 182 (1892). — [4]) Loc. cit. — [5]) Chem. Centralbl. 1893, II, 60.

entsprechenden Jodiden behandelt liefert sie kristallisierte Dialky welche die normale Zusammensetzung besitzen. Der Diäthyle $C_8H_3O(CO_2C_2H_5)_2$, kristallisiert in grünlichen Nadeln vom Sch 47°, der Dimethylester, $C_8H_3O(CO_2CH_3)_2$, in schwach gelben, bis 100° schmelzenden Nadeln. In der Mutterlauge vom let befindet sich ein Monomethylester (Schmelzp. 174 bis 176°), Alkalien mit roter Farbe löslich ist. Bei der Verseifung mit Al entstehen die roten Salze der amorphen Anemoninsäure.

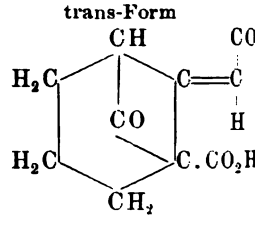
Beim Digerieren der Ester der Anemoninsäure mit verd Salzsäure wird nicht die Anemoninsäure zurückgebildet, sonder bei 208° schmelzende, kristallisierte Säure, die Anemonsäure, C_{10} welche farblos ist und auch farblose Salze liefert. Es gelingt dieselbe in die Anemoninsäure zurückzuverwandeln oder, wie le mit Wasser zu einem Hydrat zu verbinden. Die Anemonsäure vielmehr die Formel $C_8H_3O(CO_2H)_2$.

Die Konstitution der Anemonin- und Anemonsäure wur H. Meyer in der Weise erklärt, daß die dem Anemonin entspre Säure in zwei stereomeren Formen, einer cis- und einer trans auftreten kann:

cis-Form

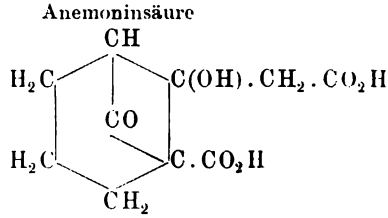


trans-Form



Das Anomonin wäre das Anhydrid der cis-Form. Bei der fikation entsteht ein Gemenge der Ester der beiden Formen, von nur die stabileren Ester der trans-Säure isoliert wurden. L gaben dann bei der Verseifung die freie trans-Säure, die Anemor Bei der Einwirkung von Alkalien auf Anemonin, wie auch auf die der Anemoninsäure, wird Wasser an die doppelte Bindung angel und es entsteht die Anemoninsäure, welche als eine Oxysäure v Konstitution

Anemoninsäure



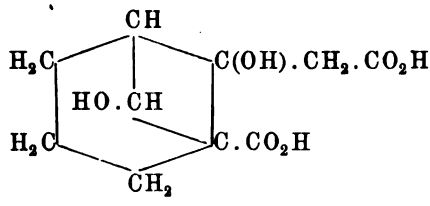
aufzufassen wäre. Die Farbe derselben und ihrer Salze könnte Meyer darauf beruhen, daß das eintretende Hydroxyl als Auxoc der chromophoren Carbonylgruppe wirke. Tatsächlich ist die u

ebene Anemonolsäure, welche statt der Carbonylgruppe die äre Alkoholgruppe enthält, farblos. Es scheint uns jedoch, daß ie Erklärung der chromophoren Eigenschaften der Anemonin- iel zu wünschen übrig läßt, weil die angenommene Konstitution widerspricht, und betrachten vorläufig sie sowie die Konstitution emonins nur als einen verbesserungsfähigen Ausdruck der Tat-

Die äußerst leicht erfolgende Aufspaltung des analog zu- ngesetzten Pinens durch freie Wasserstoffionen enthaltende rtische Mittel, läßt eine ähnliche Verwandlung bei der Anemonin- falls diese überhaupt ein Derivat des Bicyklo-[1, 1, 3]-heptans m Verseifen ihrer Ester mit Salzsäure erwarten.

ei der Reduktion einer alkoholischen Lösung des Anemonins mit nd Salzsäure werden zwei Atome Wasserstoff und ein Molekül · angelagert, unter Bildung der Anemonolsäure, $C_{10}H_{14}O_6$ $_{,}H_{12}O_5 . H_2O$). Als erstes Produkt entsteht der bei 74 bis 76° ende Diäthylester, $C_{10}H_{12}O_6(C_2H_5)_2$, welcher beim Verseifen lzsäure die freie Säure liefert. Sie kristallisiert aus heißem · in glasglänzenden Plättchen vom Schmelzp. 151 bis 153° und ie erwähnt, farblos. Der Dimethylester, $C_{10}H_{12}O_6(CH_3)_2$, t bei 94 bis 97°. Nach H. Meyer käme der Anemolsäure le Konstitution zu:

Anemolsäure



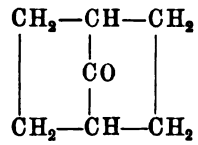
ombinationen eines Cyklobutanringes mit einem Cyklo- n- bzw. Cyklooktanring sind bisher nicht bekannt.

Die Verbindungen, welche den Cyklopent
propanring kombiniert enthalten, wurden bereit
besprochen. Dagegen sind bisher keine Körp
den kondensierten Cyklopentan- und Cyklo
halten. Von den übrigen Kombinationen si
Cyklopentanringes mit dem Fünf- und dem Sec
tritt uns in den wichtigsten Gruppen des Ca
des Camphens (Camphenilangruppe) und
denen des Hydrindens bzw. Indens entgegen

A. Verbindungen mit zwei kombinie ringen.

Derivate des Bicyklo-[1, 2, 2]-

Eine Verbindung, welche diesen Kern in
stande enthält, liegt in dem Bicyklo-[1, 2, 2]-

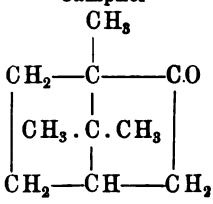


vor, welches Zelinsky[1]) in kleiner Menge bei
des hexahydroterephtalsauren Baryums erhielt.
in Form seines bei 209 bis 210° schmelzende
$C_8H_{13}N_3O$, isoliert.

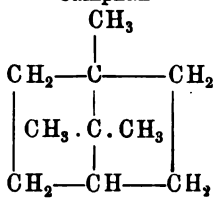
1. Die Camphan- oder Camph

Die Geschichte und theoretische Entwicke

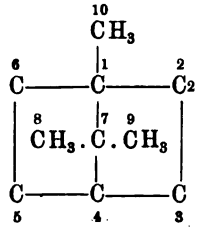
Campher



Camphan



ach dem Schema:



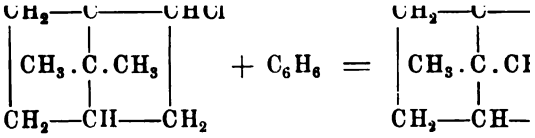
s im folgenden benutzt wird, stellt der Campher Trimethyl-1, 7, 7-[1, 2, 2]-heptanon-2 oder kürzer Camphanon-2 dar.

Camphan und die Substitutionsprodukte desselben.

amphan, $C_{10}H_{18}$, ist von verschiedenen Forschern dargestellt . Nachdem Letts[1]) und Mongolfier[2]) den Kohlenwasserstoff, durch Einwirkung von Natrium auf Pinenhydrochlorid (Bornyl-) erhielten, in unreinem Zustande unter den Händen gehabt stellten ihn Kachler und Spitzer[3]) rein dar, und zwar durch kung von Natrium auf eine kochende Benzollösung von Bornyl-. Später erhielt es v. Rosenberg[4]) vermittelst Natrium und l sowohl aus l-Pinenhydrochlorid, wie aus d-Bornylchlorid, und ler[5]) durch dieselbe Methode unter Anwendung von Pinen-hlorid, Pinendibromid (S. 933), sowie Camphendibromid. Gleich-wurde Camphan von Aschan[6]), welcher es zur Beleuchtung der über die Konstitution des Camphers benutzen wollte (vgl. S. 206), Einwirkung von Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure auf Pinen-odid (Bornyljodid) dargestellt.

amphan kristallisiert aus heißem Methylalkohol in schneeähnlichen len, beim langsamen Verdunsten in großen, sechsseitigen Blätt-chmilzt bei 153° und siedet bei 160 bis 162°. Es riecht schwach eutlich nach Borneol und sublimiert in geschlossenen Gefässen leicht wie Campher zu glänzenden, rhomboëdrischen Kristallen. örper ist gegen Kaliumpermanganat und Brom gesättigt.

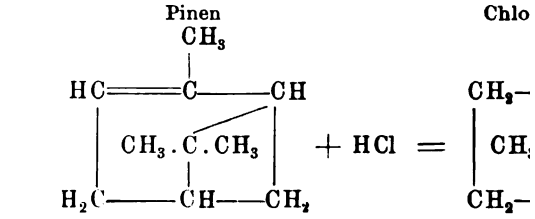
Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 793 (1880); die erste Mitteilung im Jahre 1876 der British Association gemacht. — [2]) Compt. rend. **87**, 878). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 615, 2236 (1880). — hter-Anschütz, Organ. Chemie, 7. Aufl., **2**, 319 (1896). — [5]) Ber. d. . chem. Ges. **33**, 777, 3424, 3426 (1900). — [6]) Ibid. **33**, 1006 (1900); hem. Pharm. **316**, 196, 234 (1901).



Der Körper zeigt gesättigten Charakter, siedet be
745 mm) und besitzt das spez. Gew. $D_0^{20} = 0{,}95$

Substitutionsprodukte des Camphans sind in g
wenn sie auch nicht vom Camphan ausgehend da
aus Pinen, teils aus Borneol erhalten worden sin

Chlor-2-camphan, $C_{10}H_{17}Cl$, stellt das
dar, welches schon längere Zeit unter dem Namen
bekannt ist (vgl. S. 11). Der Körper wurde z
von Kindt[2]) durch Einwirkung von trockenem
Terpentinöl dargestellt und für ein Derivat des
Wagner und Brickner[4]) den Nachweis führt
derselbe den dem Borneol entsprechenden Haloïdä
deshalb auch Bornylchlorid genannt. Die
folgender Weise statt:



[1]) Journ. russ phys.-chem. Ges. 34, 31 (1902); C
1296. — [2]) Tromsdorffs Journ. d. Pharm. 11, II, 132
Angaben über das Pinenhydrochlorid seien angefü

lor-2-camphan bildet sich dementsprechend in kleiner Menge
i der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Borneol.
r Darstellung des Chlor-2-camphans wird trockenes, vorher mit
ı behandeltes Pinen mit gut getrocknetem Chlorwasserstoff ge-
wobei eine Erwärmung der Flüssigkeit vermieden werden muß;
ı empfiehlt die Anwendung einer Temperatur von 30°. Das
rodukt erstarrt nach dem Sättigen fast vollständig zu einer
rartigen Masse; sie wird durch Auspressen von öligen Bei-
gen befreit und destilliert, wobei das reine Produkt bei 207 bis
ınstant übergeht und in der Vorlage erstarrt. Die Reinigung
Jmkristallisieren aus Äthyl- oder Methylalkohol ist wegen der
:n Natur des Chlorids weniger empfehlenswert.
lor-2-camphan schmilzt in reinem Zustande bei 131° und ist
aktiv. Je nachdem es aus d- oder l-Pinen herstammt, ist es
:r rechts- oder linksdrehend, doch variiert der Betrag der
g bei Pinenen verschiedener Provenienz ganz bedeutend. Die
Ablenkung der Polarisationsebene ist bei einem Produkt aus
zu $[\alpha]_D = -30{,}69°$ beobachtet worden. Aus amerikanischem
inöl dargestelltes Chlorid zeigt dagegen ein Drehungsvermögen
chts, welches nur einige Grade beträgt, oder es erweist sich in-
gl. S. 929 u. 930).
i der Einwirkung von Kaliumacetat und Eisessig auf Chlor-2-
n entsteht bei 250° inaktives Borneol[2]). Außerdem wird
n gebildet, welches unter Anwendung von Natriumacetat und
und Erhitzen auf 200° vorwiegend auftritt[3]). Dieselbe Ver-
ıg erleidet der Körper nach älteren Versuchen von Riban und
lot bei der Anwendung von alkoholischem Kali und anderen
ısserstoff abspaltenden Agenzien bei höherer Temperatur[4]). Beim
ı mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° entsteht so-
:es Tetrahydropinen, $C_{10}H_{20}$, ein Kohlenwasserstoff vom
162° und spez. Gew. 0,795[5]).
i der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Chlor-2-
n entsteht ein festes, sekundäres Nitrochlor-2-camphan,
:l. NO_2, welches bei 136 bis 142° schmilzt, daneben eine isomere,
Chlornitroverbindung vom Schmelzp. 195 bis 200°[6]).
:om-2-camphan, $C_{10}H_{17}Br$, Pinenhydrobromid oder
lbromid, entsteht nach Deville[7]) aus Pinen wie die Chlorverbin-

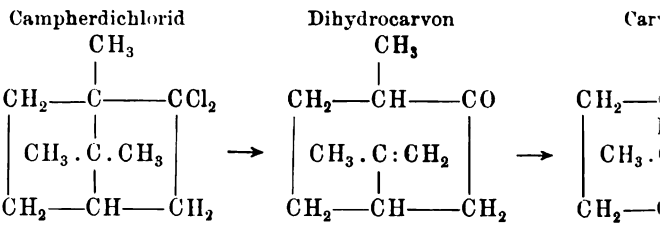
---

:hem. Soc. **59**, 730 (1891); Long, Journ. Amer. Soc. **21**, 637 (1899); er, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 777, 3420 (1900). — [4]) Ibid. **32**, 199).
Chem. Centralbl. **1899**, II, 557. — [2]) Marsh und Stockdale, Journ. Soc. **57**, 964 (1890). — [3]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **239**, 6 — [4]) Vgl. Wagner und Brickner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 199). — [5]) Wallach und Berkenheim, Ann. Chem. Pharm. **268**, 12). — [6]) Konowalow und Kikina, Chem. Centralbl. **1903**, I, 513. — Chem. Pharm. **37**, 181 (1841); vgl. Wallach, ibid. **239**, 7 (1887).

dung. Es ist fest, schmilzt bei 90°, gleicht letzterer in seine Verhalten und liefert ebenfalls bei der Abspaltung von l stoff Camphen.

Jod-2-camphan, $C_{10}H_{17}J$, welches auch Pinenhydr Bornyljodid genannt worden ist, wurde zuerst von Devi Einwirkung von Jodwasserstoff auf Pinen[2]) erhalten und v und Brickner[3]) näher untersucht. Es bildet eine schwe Flüssigkeit, welche unter 15 mm Druck bei 118 bis 119° Abkühlen erstarrt, bei — 3° schmilzt und die Dichte D und $D_0^{20} = 1{,}4635$ besitzt. Ein aus l-Pinen ($[\alpha]_D = -$ gestelltes Präparat zeigte die Drehung $[\alpha]_D = -32°40'$. lischer Kalilauge wird es teils in Camphen, teils in Borny verwandelt. Mit Silberacetat und Eisessig behandelt, geh Acetat des optisch inaktiven Terpineols und Dipenten übe entstehen Bornylacetat, Isobornylacetat und Camphen.

Dichlor-2,2-camphan, $C_{10}H_{16}Cl_2$, entsteht bei der von Phosphorchlorid auf Campher, wobei der Sauerstoff durch atome ersetzt wird. Es wird gewöhnlich Campherdichlo und wurde zuerst von Gerhardt dargestellt[4]). Nach K Spitzer[5]) scheint es auch durch Einwirkung von Chlor chlorid zu entstehen; in reinem Zustande wird es durch von Phosphorpentachlorid auf Campher bei niedriger Tem halten[6]). Dichlor-2,2-camphan bildet große, bei 155° Kristalle, die an feuchter Luft Chlorwasserstoff abgeben un von sogenanntem Chlorcamphen (vgl. unter Bornylen). zentrierter Schwefelsäure wird es bei 15° in Carvenon u wobei wahrscheinlich Dihydrocarvon als Zwischenglied entst

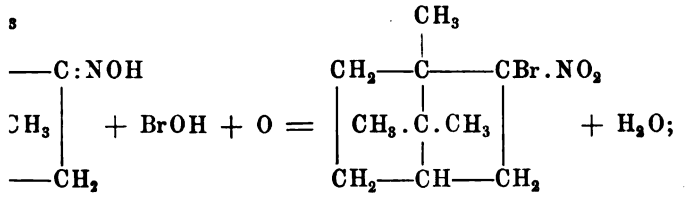


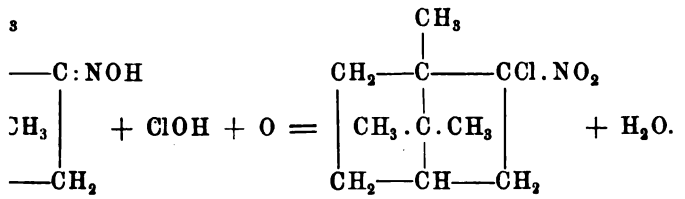
Nach Marsh und Gardner[7]) besteht das Campherdichlori stereomeren Modifikationen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **37**, 181 (1841). — [2]) Vgl. v. Bae deutsch. chem. Ges. **26**, 826 (1893). — [3]) Ibid. **32**, 2310 (1899). außerdem Pfaundler, Ann. Chem. Pharm. **115**, 29 (1860); L und Lippmann, ibid., Suppl. **5**, 260 (1867); Mongolfier, phys. [5] **14**, 108 (1878); Ballo, Ann. Chem. Pharm. **719**, Spitzer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1046 (1880); Marsh und Journ. Chem. Soc. **71**, 288 (1896). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **200**, — [6]) Vgl. Spitzer, loc. cit., und Bredt, Ann. Chem. Pharm (1901). — [7]) Chem. Centralbl. **1897**, I, 98, 984.

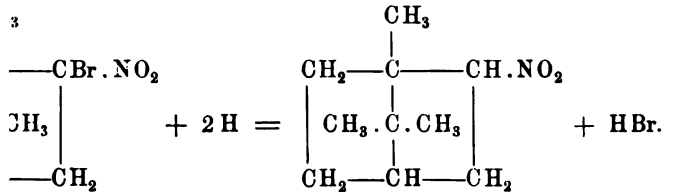
die Arbeiten von Forster[1]) sind eine Menge von Nitro- und Halogennitroderivaten bekannt geworden. Er ließ obromit bzw. -hypochlorit auf Campheroxim einwirken und i als erste Produkte Brom-2-nitro-2-camphan, $C_{10}H_{16}Br$ Chlor-2-nitro-2-camphan[2]), $C_{10}H_{16}Cl.NO_2$, welche bei 217° schmelzen und aktiv sind:





Einwirkung einer Lösung von Jod in Kalilauge entsteht Jod-2-nitro-2-camphan, $C_{10}H_{16}J.NO_2$, vom Schmelz-. Daß diese Verbindungen, welche die Nitrosoreaktion von nn zeigen, noch den wahren Camphanring enthalten, geht vor, daß Bromnitrocamphan durch Reduktion mit Zinkstaub g in das ursprüngliche Campheroxim zurückverwandelt wird, Zinkstaub allein, je nach den Umständen, Campheroxim, oxylamin und Bornylamin liefert.

r Reduktion des Bromnitrocamphans mit alkoholischer Kali- das Halogen entfernt und es entsteht Nitro-2-camphan, $)_2$:



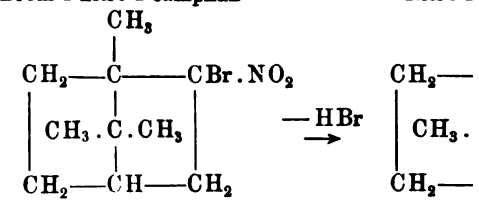
2-camphan ist eine campherartige Masse, welche bei 147 bis ilzt und rechtsdrehend ist. Auch diese Verbindung gibt die nnsche Reaktion. Beim längeren Kochen mit alkoholischer geht es in Campher über.

rn. Chem. Soc. **75**, 1141 (1899); **77**, 251 (1900); **79**, 644, 653 m. Centralbl. **1901**, II, 416. — [2]) Forster benutzt eine etwas enklatur als die v. Baeyersche und bezeichnet die Stellung der n mit der Ziffer 1.

über, welches linksdrehend ist, bei 74° schmilzt
eine tiefrote Färbung gibt, während Nitrocamp
Das Kaliumsalz des Pseudonitrocamphans,
kaltem Wasser und Alkohol leicht löslich und
verbindung, $C_{10}H_{16}:NO_2.CO.C_6H_5$, welche
petriger Säure eine pseudonitrolartige Verb
$.N(OH)_2O$.

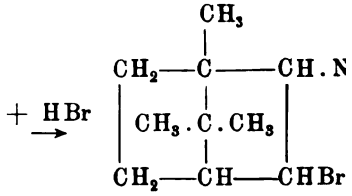
Durch Addition von Halogenwasserstoff bzw. H
wirkung von Silbernitrit auf Brom-2-nitro-2-camp
bornylen (Nitrocamphen nach Forsters Bezeich
note 2), werden strukturisomere Halogennitrocam

Brom-2-nitro-2-camphan



Nitro-2

Brom-3-nitro-2-camphan

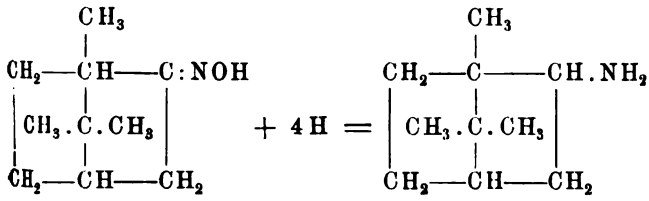


Das nach obiger Gleichung erhaltene Brom-
$C_{10}H_{16}Br.NO_2$, bildet aus Alkohol Kristalle, di
und ist schwach rechtsdrehend ($[\alpha]_D$ — + 3,7°)

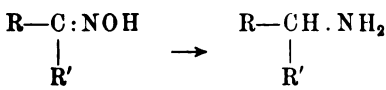
Bornylhydroxylamin oder Hydroxylamino-2-camphan, $_{9}H_{17}.NH.OH$, entsteht aus Nitrocamphan mit Aluminiumamalgam orster). Es kristallisiert aus Petroläther in langgestreckten Platten, iche in heißem Wasser löslich sind und bei 154° schmelzen, und duziert wie andere Hydroxylamine Eisenchlorid, ammoniakalische berlösung, sowie die Fehlingsche Lösung.

b) Die Bornylamine, $C_{10}H_{17}.NH_2$.

Bornylamin oder Amino-2-camphan, wurde 1887 von uckart und Bach[1]) auf zwei Wegen, einerseits durch Erhitzen von mpher mit Ammoniumformiat (S. 197), andererseits bei der Reduk- n von Campheroxim mit Natrium und Alkohol erhalten:



Wallach und Griepenkerl[2]), welche die Base später genau tersuchten, verbesserten die Methode der genannten Forscher und nden, daß beim Erhitzen von Campher (in Portionen von höchstens g) mit der gleichen Menge Ammoniumformiat während 5 Stunden uptsächlich Formylbornylamin neben wenig freiem Amin entsteht; verseiften daher das Reaktionsprodukt mit alkoholischem Kali und ielten dabei das Bornylamin in sehr guter Ausbeute. Nach einer iteren Angabe von Konowalow[3]) erhält man Bornylamin, auch vom mpheroxim ausgehend, in guter Ausbeute. Durch die eingehende tersuchung von Forster[4]) wurde schließlich gezeigt, daß das nach älteren Darstellungsmethoden erhaltene Bornylamin aus einem nenge zweier Basen besteht, dem rechtsdrehenden Bornylamin dem linksdrehenden Neobornylamin, die stereomer im Sinne der trans-Isomerie sind; beim Hinzutritt von Wasserstoff an den die ngruppe tragenden Kohlenstoff wird nämlich ein neues asymmetri- es System gebildet, gemäß dem Schema:



Die älteren Angaben über das Bornylamin und seine zahlreichen ivate beziehen sich demnach auf Gemenge. Die beiden Basen lassen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 104 (1887). — [2]) Ann. Chem. Pharm. , 347 (1892). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33, 45 (1901); Chem. tralbl. 1901, I, 1002. — [4]) Journ. Chem. Soc. 73, 386 (1898); 75, 934 99); 77, 1152 (1900).

sich durch Umkristallisieren der salzsauren Salze aus Wasser, wori das Salz der rechtsdrehenden Base schwerer löslich ist, trennen. Da Neobornylamin ist dagegen weniger leicht in reinem Zustande da stellbar. Die Reinigung gelingt erst durch Überführen der Rohbase i das Neodibornyloxamidderivat, $C_{10}H_{17}.NH.CO.CO.NH.C_{10}H_{17}$, welch schwerer löslich als das Dibornyloxamidderivat ist.

Das reine Bornylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, ist eine weiße, flüchtig campherartige Masse vom Schmelzp. 173°, deren Geruch an Piperidi erinnert. Es ist in Wasser unlöslich, wird aber von den organische Solventien leicht aufgenommen. Die 4 proz., absolut-alkoholische Lösun zeigt die Drehung $[\alpha]_D = +45{,}5$.

Das stereomere Neobornylamin ist dem Bornylamin sehr ähnlic aber pulverig und in den organischen Lösungsmitteln noch leicht löslich als dieses. Es schmilzt bei 184°, und seine 4 proz. alkoholisc Lösung dreht $[\alpha]_D = -43{,}7°$.

Unter den vielen Derivaten der beiden Bornylamine mögen folgen tabellarisch verglichen werden:

	Verbindungen des Bornylamins		Verbindungen des Neobornylamins	
	Schmelzp.	$[\alpha]_D$	Schmelzp.	$[\alpha]_D$
Formylderivat	93°	— 42,1	72 bis 73°	— 19,4
Acetylderivat	145°	— 42,9	143°	— 19,5
Benzoylderivat	139°	— 21,8	130°	— 44,7
Dioxamidderivat	185 bis 187°	— 29,8	184°	— 60,7(

Außerdem sind zahlreiche N-Alkylverbindungen des Bornylamin von Forster[1]) dargestellt worden (vgl. S. 294).

Durch Einwirkung von festem Natriumnitrit auf das Bornyl carbamid entsteht das Bornylcarbimid, $C_{10}H_{17}.N:CO$, eine kri stallinische, bei 72° schmelzende, leicht flüchtige Substanz. Das analo dargestellte Neobornylcarbimid, $C_{10}H_{17}.N:CO$, schmilzt bei 88° Das aus Bornylamin mit Chloroform und alkoholischem Kali erhalten Bornylisocyanid, $C_{10}H_{17}.N:C$, bildet aus Alkohol Kristalle vom Schmelzp. 137° und wird wieder leicht zu Bornylamin hydrolysier (Forster und Atwell[2]).

c) Die Borneole oder Camphanole-2, $C_{10}H_{17}.OH$.

Wie im theoretischen Teil (S. 9) angegeben, gehört Borneol zu den am längsten bekannten, alicyklischen Stoffen. Als Naturerzeugni

[1]) Journ. chem. Soc. 75, 934 (1899). — [2]) Ibid. 85, 1188 (1904); vgl. Neville und Pickard, ibid. 85, 685 (1904).

:h in den Markhöhlen von *Dryobalanops Camphora*, einem nd Sumatra heimischen Baume, daher der Name Borneo-Außerdem ist es in *Dryobalanops longifolia* und *D. Becarii* worden. Zu seiner Gewinnung werden die Bäume gefällt, nd das Borneol ausgelesen. Dasselbe wird teils an Ort und den Eingeborenen als Räucherungsmittel, namentlich bei ıonien, benutzt und für derartige Zwecke nach China, Japan ı Orten Ostasiens exportiert. Im europäischen Handel ist sdrehende natürliche Modifikation des Borneols, deinen Menge, in welcher es vorkommt — ein Baum liefert ;g, manchmal auch keinen — und wegen des hohen Preises der Güte 70 bis 140 Mk. pro Kilogramm — nicht zu ·Borneol ist ferner ein Bestandteil des Spik- und Rosmarin- kommt er im Siamkardamomenöl vor.

Borneol ist in der Natur ziemlich weit verbreitet[2]). Der her (oder *Ngai-fén*) besteht aus demselben; ferner findet er l verestert wie auch frei, im Citronell- und Mutterkrautöl, :w. Valerianat im Baldrian- und Kessoöle, sowie zu 44 Proz. ı dem ätherischen Öle der sibirischen Fichte (*Abies sibirica*[3]). l ist, ohne daß Angaben über seine Drehungsrichtung vor- im Goldrutenöl, im Salbei- und Thymianöl, sowie in den *'istolochia serpentaria* und *A. reliculata* nachgewiesen worden. ist der Hauptbestandteil vieler *Coniferenöle* und verleiht ıren charakteristischen Tannenduft.

neol den dem Campher entsprechenden sekundären Alkohol ist es auf synthetischem Wege leicht zugänglich. Berthelot[4]) uerst in dieser Art darstellen, als er ihn, neben Campho- Erhitzen von Campher mit alkoholischem Kali erhielt:

$$O + 2H + KOH = C_{10}H_{17}.OH + C_8H_{14}\begin{matrix}CO_2K\\CH_3\end{matrix}$$

Baubigny[5]) erhält man Borneol durch Einwirkung von f in Steinkohlennaphta aufgelösten Campher und Einleiten em Kohlendioxyd in das entstandene Gemenge von Borneol- l Camphernatrium. Dabei wird ersteres in das Natriumsalz Bornylcarbonats verwandelt, während das Camphernatrium in Camphocarbonsäure übergeht. Beim Behandeln mit Wasser Verbindung in Borneol und Natriumhydrocarbonat gespalten, s letztere Salz aufgelöst wird[6]):

---

coe-Schorlemmer, Organ. Chemie II, S. 1150. — [2]) Gilde- l Hoffmann, Die ätherischen Öle (1899), S. 204. — [3]) Golubew, albl. **1905**, I, 95. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **112**, 363 (1859). — nd. **63**, 221 (1866). — [6]) Vgl. Kachler, Ann. Chem. Pharm. **197**,

$$2\,C_{10}H_{16}O + 2\,Na = C_{10}H_{17}.ONa + C_{10}H_{15}.ONa;$$

$$C_{10}H_{17}.ONa + CO_2 = C_{10}H_{17}.O.CO.ONa;$$

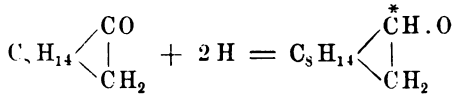
$$C_{10}H_{17}.O.CO.ONa + H_2O = C_{10}H_{17}.OH + NaE$$

Später hat Brühl[1]) das Verfahren durch den Nachw bessert, daß sich die erste Phase der Reaktion ungleich schn mit besserer Ausbeute in ätherischer Lösung vollzieht.

Eine zweite Methode, welche richtig gehandhabt, die Gesa des Camphers in den Alkohol überzuführen gestattet, ist von , und Mencke[2]) in der Behandlung desselben mit Natrium und aufgefunden und von Wallach[3]) weiter ausgearbeitet worden. bewirkte Beckmann[4]) die Reaktion durch wiederholte, abw Behandlung einer ätherischen Lösung von Campher mit Natr Wasser.

Wie Montgolfier[5]) und Haller[6]) gezeigt haben, entsteh Reduktion ein Borneolgemisch mit wechselndem Drehungsv welches zwischen $\pm 1^0$ und $\pm 37^0$ schwankt, und man kann s Einhaltung gewisser Kautelen, mit Natrium selbst ein inaktives darstellen. Die entstehenden Gemische regenerieren durch O immer den ursprünglichen Campher. Bei der Fraktionierung nach dem Baubignyschen Verfahren aus d-Campher darg Gemenge gelang es Montgolfier, zwei entgegengesetzt drehe neole oder Camphole, d,α- und l,β-Camphol, wie sie von genannt wurden, zu isolieren; l-Campher gibt ebenfalls zwei l l,α- und d,β-Camphol, von entgegengesetztem Drehungsv Diese treten paarweise zu inaktiven (racemischen) Verbindun sammen. Die Borneole des einen Typus sind stabil, die des labil: bei dem Kochen der direkt erhaltenen Gemische für s mit Natrium, sowie beim Erhitzen mit Stearinsäure auf 2 nämlich die Drehung erhöht (Montgolfier). Haller benutzt seits die Acetate zur Abscheidung der beständigen Borneole.

Da bei der Verwandlung von Campher in Borneol:



ein neues asymmetrisches System (mit einem Stern bezeichnet kommt, so würde die Isomerie am einfachsten dadurch erklärl die beiden aus je einem Campher erhaltenen Borneole cistrans-st wären, eine Ansicht, die von Haller und anderen Forsche

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3384 (1891). — [2]) Ameri Journ. **5**, 270 (1883); **6**, 404 (1884); vgl. Immendorff, Ber. d. chem. Ges. **17**, 1036 (1884). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **230**, 225 (1 [4]) Ber. d. deutsch chem. Ges. **21**, Ref., S 321 (1888); **22**, 912 (18 [5]) Dissertation. Paris 1878; Ann. chim. phys. [5] **14**, 38 (1878). — [6]) **27**, 414 (1892); Compt. rend. **105**, 229 (1887); **109**, 30 (1889).

sprochen worden ist. Auf Grund einer eingehenden Untersuchung[1]) n Bertram und Wahlbaum ist ferner gezeigt worden, daß in dem ch dem Wallachschen (Baubignyschen) Verfahren dargestellten ohborneol sogenanntes Isoborneol zu etwa 20 Proz. vorhanden t, welches auch in Form seines Essigesters aus Camphen entsteht, wenn ieser Kohlenwasserstoff mit Eisessig und Schwefelsäure erwärmt wird. iese Isoborneole sind mit den β-Campholen Montgolfiers und allers identisch, woraus Bertram und Wahlbaum den Schluß iehen, daß die Borneole und die Isoborneole stereomer sind. Nach späteren Untersuchungen (vgl. S. 152 u. 154) scheinen indes die Isoborneole nicht das Kohlenstoffskelett des Camphers, sondern das des Camphens zu enthalten; aus dem Grunde werden sie unter Camphen (s. dieses) beschrieben. Da andere unsymmetrisch gebaute Ketone zwei stereomere sekundäre Alkohole geben, so scheint indes durch die bisherigen Untersuchungen die Frage über die Isomerie der verschiedenen Borneole noch nicht erledigt zu sein. Haller[2]) ist der Meinung, daß die aus Campher erhaltenen Borneole und Isoborneole (Camphole) stereomer und nicht strukturisomer sind. Eine erneute genaue Untersuchung über die Beziehungen der Borneole und der Isoborneole (β-Camphole) wäre daher sehr erwünscht.

d- und l-Borneol schmelzen bei 203 bis 204° und sieden bei 212°. Das Drehungsvermögen des natürlichen Borneocamphers beträgt in Alkohol ($p = 20$) $[\alpha]_D = + 37{,}44$. Haller fand für künstliches d,α-Camphol $[\alpha]_D = + 37{,}63$. Durch Verseifen der S. 992 erwähnten reinen Bornylxanthogenate mit alkoholischem Kali erhielt Tschugaeff[3]) die Borneole in besonders reinem Zustande vom Schmelzp. 208° und der Drehung + 38,39 bzw. — 38,23 (Lösung in Toluol von C = 11,75 bzw. 13,124).

Der d-Bornylmethyläther, $C_{10}H_{17}.OCH_3$, siedet bei 193,5 bis 195° (Druck 752 mm), der d-Bornyläthyläther, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_5$, bei 204 bis 204,5° (Brühl[4]).

Die Acetate der Borneole, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$, schmelzen bei 24° und sieden bei 225 bis 227°. $[\alpha]_D$ beträgt + 44,38 bis 44,97 bzw. — 44,02 bis — 44,45° (Haller[5]).

Außerdem ist eine Menge von Estern der Borneole von Haller[6]), von Bertram und Wahlbaum[7]), von Minguin und de Bollemont[8]) und anderen dargestellt worden. Nach Haller[9]) und Minguin[10])

---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 49, 12 (1894). — [2]) Privatmitteilung. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36, 988 (1904); Chem. Centralbl. 1905, I, 94. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 3714 (1891). — [5]) Compt. rend. 109, 30 (1889). — [6]) Compt. rend. 108, 410, 456 (1889); 110, 581 (1890). — [7]) Arch. Pharm. 231, 303 (1893). — [8]) Compt. rend. 136, 238 (1903). — [9]) Ibid. 112, 148 (1891). — [10]) Ibid. 116, 889 (1893).

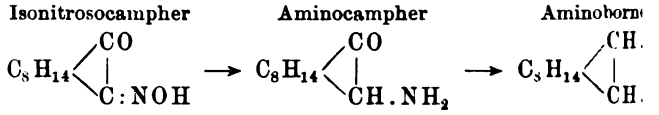
treten die Borneole mit Chloral und Bromal zu Verbindu sammen, welche dem Chloralkoholat entsprechen. Die Chlora dung, $CCl_3.CH<^{O.C_{10}H_{17}}_{OH}$, schmilzt bei 55 bis 56°, die verbindung bei 98 bis 99°.

Das Bornylphenylurethan, $C_{10}H_{17}.O.CO.NH.C_6H_5$ durch Einwirkung von Carbanil auf Borneol und schmilzt be 139°[1]).

Eine partielle Synthese des Borneols gelingt durch Einwir schiedener Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure bzw. Benz und Oxalsäure[3]) auf die Pinene und entsprechen dem auf Wege erhaltenen Bornylhalogenäther (Pinenhydrochlorid usw. Sie dienen zur künstlichen Darstellung des Camphers und wer unter diesem Körper besprochen.

Racemisches Borneol (r-α-Camphol), $C_{10}H_{17}.OH$, d sammenmischen von d- und l-Borneol erhalten (Haller[4]), sch 210,3°. Das Acetat ist flüssig, das Urethan zeigt den Schme

Aminoborneol, $C_{10}H_{16}(NH_2).OH$, oder Amino-3-nol-2 stellten Duden und Macintyre[5]) durch Reduktion de nitrosocampher entstehenden Aminocamphers mit Natrium un dar:



Es kristallisiert aus feuchtem Äther in dicken, wasserhaltiger welche bei etwa 90° wasserfrei werden, bei 187° schmelzen 264° (Druck 751 mm) sieden. Die Base ist in Wasser schw riecht eigentümlich durchdringend und sublimiert leicht.

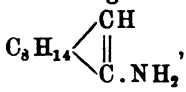
Das Hydrochlorid ist in Wasser leicht löslich. Es l Kaliumcyanat den Harnstoff, $C_{10}H_{16}(OH).NH.CO.NH_2$, we 177° schmilzt. Die Acetylverbindung, welche mit Acet entsteht, zeigt den Schmelzp. 170°.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amin entsteht Amino-3-chlor-2-camphan, C_8H_{14}<CH.Cl / CH.NH$_2$,

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 115 (1887); Bertram un baum, loc. cit. — [2]) Bouchardat und Lafont, Ann. chim. phy 236 (1889); Bouchardat und Tardy, Compt. rend. **120**, 1417 ([3]) Chem. Centralbl. **1902**, II, 975; vgl. Schindelmeiser, ibid. 1903, [4]) Compt. rend. **105**, 68 (1887); **110**, 151 (1890). — [5]) Ber. d. deuts Ges. **31**, 1902 (1898); **33**, 481 (1900).

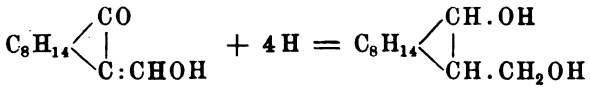
Natronlauge in das ungesättigte Amino-3-bornylen (Camphen-



, verwandelt wird.

n der Patentliteratur[1]) finden sich Angaben über Alkohole, die on dem homologen 3-Methylcamphan oder 1,3,7,7-Tetra-bicyklo-[1, 2, 2]-hexan ableiten.

eduziert man Oxymethylencampher mit Natrium in alkoholischer mylalkoholischer Lösung, so entsteht nach der Gleichung

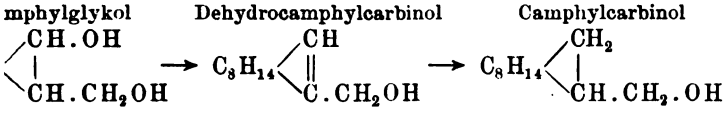


amphylglykol, $C_{11}H_{18}(OH)_2$, als durchscheinende, geruchlose, erartige Masse, welche mehrere Stereoisomeren enthält und bei is 176° (20 mm) siedet. Bei dem auf die Bereitung von Dehydro-ylcarbinol gerichteten Verfahren (siehe unten) bleibt die eine onente der Mischung, der trans-Camphylglykol unangegriffen. istallisiert aus Benzol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 117 8°.

Wird das ursprüngliche Gemenge der Stereomeren in geschmolze-ustande oder besser, in heißer Benzollösung mit trockenem Chlor-stoff bis zur Sättigung behandelt und das Produkt mit über-iger Sodalösung im Dampfstrome destilliert, so geht

ehydrocamphylcarbinol, $C_{11}H_{17}.OH$, als vanillinartig ade, aus langen Nadeln bestehende, bei 128 bis 129° (10 mm) de Kristallmasse über, während der obengenannte trans-Camphyl- zurückbleibt. Ersterer läßt sich mit Natrium und Alkohol zu amphylcarbinol, $C_{11}H_{19}.OH$, hydrieren, welcher mit Wasser-en nicht flüchtig ist und in Nadeln vom Schmelzp. 62 bis 64° lisiert.

ie Bildung der beiden letzteren Körper wird durch folgende ln erläutert:



er Dehydrocamphylcarbinol ist also ein primärer Alkohol, der om Bornylen herleitet, Camphylcarbinol ein primärer, homologer ol der Camphanreihe. Sie finden zur Bereitung von Riechstoffen ndung.

) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Kl. 120; Nr. 127 855 Nr. 123 909 vom 22. Mai 1900; Chem. Centralbl. 1901, II, 796; 1902,

d) Campher und Derivate.

Die ältere Geschichte des Camphers, $C_{10}H_{16}O$, dieses wichtigste Derivates des Camphans, wurde schon im theoretischen Teil (S. 9 u. 10 berührt. Dieser Körper trägt zum Unterschied von Borneocampher auch den Namen Japancampher und Laurineencampher. Er kommt in der Natur fertig gebildet in dem Campherbaume (*Laurus Camphora Cinnamomum Camphora*) vor, welcher in den östlichen Provinzen von Mittelchina, auf der Insel Hainan sowie in Formosa einheimisch ist und besonders reichlich am letzten Orte wächst. Der Campher wird, neben Campheröl, durch Destillation mit Wasserdampf aus dem Holze gewonnen und ist rechtsdrehend. Dieselbe optische Modifikation ist auch in der Campherblätteröl, Sassafrasöl, Zimtwurzelöl, Réunion-Basilicumöl, Spik und Rosmarinöl in kleineren Mengen enthalten [1]). Der l-Campher kommt dagegen nur im Mutterkrautöl (*Matricaria parthenium*), Salbei- und Rainfairöl vor. Beide Modifikationen entstehen, wie erwähnt, durch Oxydation der zugehörigen Borneole (S. 956) und Isoborneole (S. 100).

Campher wird durch trockene Destillation des homocamphersauren Bleies (Haller [2]) und Calciums (Bredt und Rosenberg [3]) (vgl. S. 20) durch eine partielle Synthese erhalten, und ist, nachdem die vollständige Synthese der Camphersäure (vgl. S. 209) von Komppa [4]) ausgeführt worden, nunmehr auch der totalen Synthese zugänglich.

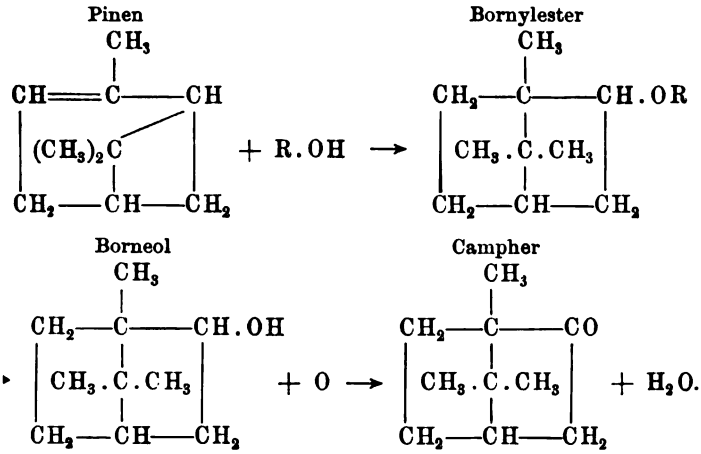
In den letzten Jahren, nachdem die Ausfuhr des Camphers von Formosa ein japanisches Staatsmonopol und der Preis dadurch wesentlich gesteigert worden ist, sind Versuche gemacht, den Campher, von Pinen ausgehend, künstlich darzustellen. Unter den älteren Versuchen in dieser Richtung ist zu erwähnen die von Marsh und Stockdale ausgeführte Verwandlung des Pinens in das Hydrochlorid (Bornylchlorid), Erhitzen dieses Körpers mit Kaliumacetat und Eisessig auf 250°, Verseifen des Bornylacetats und Oxydation des Borneols. Die Ausbeute ist jedoch wenig befriedigend. Die späteren beruhen auf folgenden Ergebnissen:

Wie Pinen durch Addition von Chlorwasserstoff in das Bornylchlorid übergeht, verwandelt es sich, mit organischen Säuren erhitzt, in Ester des Borneols (S. 931). Speziell soll Oxalsäure zu dem Zweck geeignet sein [7]). Das Prinzip läßt sich, unter Anwendung der fri

---

[1]) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle, S. 227 (1899). [2]) Mitteilung an die Société chim. de Paris, den 2. Juni 1887 [Revue Scientifique (Octobre 1887)]; vgl. Bull. soc. chim. [3] **15**, 324 (1886). — [3]) Chem. Pharm. **289**, 5 (1896). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, (1903). — [5]) Journ. Chem. Soc. **57**, 961 (1890); Chem. Centralbl. **189** 78. — [6]) Vgl. Bouchardat und Lafont, Ann. chim. phys. [6] **16**, (1889); Bouchardat u. Tardy, Compt. rend. **120**, 1417 (1895). — [7]) D. Nr. 134553; The Ampere Electro-chemical Company, Chem. Cent. **1902**, II, 975; vgl. dagegen Schindelmeiser, ibid. **1903**, I, 515.

209 ff.) ausführlich erläuterten Bredtschen Campherformel, durch ndes Schema veranschaulichen:



Statt Oxalsäure soll auch Salicylsäure für die Verwandlung an- ıbar sein.

Da Campher auch durch Oxydation von Camphen mit dem Chrom- ɛgemisch erhalten wird[1]), und der genannte Kohlenwasserstoff aus aus Pinen erhältlichen Bornylchlorid (vgl. S. 150) entsteht, so liegt iesen Reaktionen eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung des ɔhers vor; tatsächlich soll diese Methode, welche bessere Aus- ɜn zur Verwertung im großen wie die erste zu haben scheint, in Technik Eingang gefunden haben. Der Vorgang, welcher nur in ır Lösung durchführbar ist, ist wohl so zu deuten, daß zunächst Molekül Wasser an das Camphen herantritt, unter Bildung von rneol, welches dann durch Oxydation in Campher übergeht[2]).

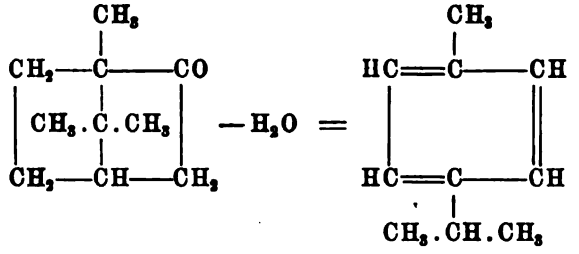
d- und l-Campher stellen zähe, körnig kristallinische, durch- nend weiße Substanzen dar, welche in verschlossenen Gefässen t in wohl ausgebildeten Kristallen sublimieren. Der Campher löst leicht in allen organischen Solventien und besitzt den charakteri- hen Camphergeruch. Mit Wasserdämpfen außerordentlich flüchtig, nt ein auf Wasser geworfenes Stück Campher eine rotierende egung an. Das spezifische Gewicht, an l-Campher bestimmt, beträgt $_{18°}$ 0,9853 [3]). Der Siedepunkt beträgt 209° (Quecksilber im Dampf[4]), Schmelzpunkt liegt bei 178,4°. In 20proz. alkoholischer Lösung

[1]) Armstrong und Tilden, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1756); Kachler und Spitzer, Ann. Chem. Pharm. **200**, 355 (1880). — gl. Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3422, 3430 (1900). — hautard, Jahresber. d. Chem. **1863**, 555. — [4]) Förster, Ber. d. ch. chem. Ges. **23**, 2983 (1890).

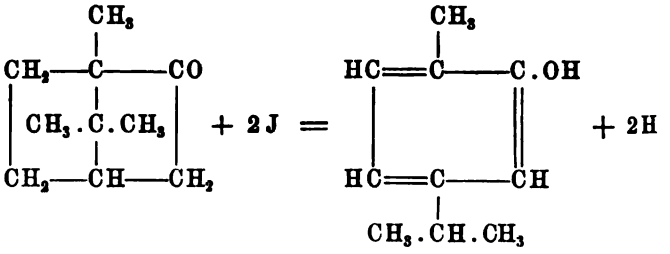
zeigen d- und l-Campher das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = \pm 44$ die Konzentration und Natur des Lösungsmittels sind doch von fluß auf diese Konstante[2]).

r-Campher, durch Zusammenmischen gleicher Teile der a Komponenten erhalten, schmilzt bei 178,6°.

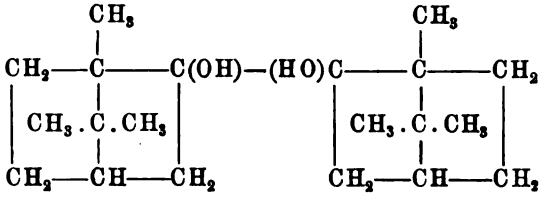
Die meisten Umwandlungen des Camphers sind in dem ih widmeten Kapitel (S. 194 ff.) des theoretischen Teiles ausführli sprochen worden. Hier sei nur nochmals daran erinnert, daß Ca bei der Oxydation Camphersäure liefert, daß er unter Aufspaltu Brückenbindung mit Phosphorpentoxyd in p-Cymol:



mit Jod in Carvacrol verwandelt wird:



sowie daß er durch Reduktion in Borneol (S. 956) und Isob (S. 957) übergeht. Wenn dies in indifferenten Lösungsmitteln findet, so entsteht nebenbei Campherpinakon:



ein Körper, der in großen tetraëderähnlichen Kristallen vom Sc punkt 157 bis 158° auftritt (Beckmann[3]).

---

[1]) Beckmann, Ann. Chem. Pharm. **250**, 352 (1889). — [2]) Le ibid. **189**, 333 (1877); Rimbach, Zeitschr. phys. Chem. **9**, 701 Schlundt, Chem. Centralbl. **1903**, I, 1223. — [3]) Ber. d. deutsch. ch **22**, 912 (1889); **27**, 2348 (1894); Ann. Chem. Pharm. **292**, 1 (1896).

Das Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, eignet sich am besten zur Identifizierung s Camphers. Der Körper wurde von Nägeli[1]) entdeckt und von wers[2]) sowie Beckmann[3]) näher untersucht. Nach dem Letztnannten löst man zu seiner Darstellung 20 Tle. Campher in der $2^1/_2$-hen Menge 90 proz. Alkohols, fügt 12 Tle. Hydroxylaminhydrochlorid d etwas mehr als die berechnete Menge Natriumbicarbonat zu und rärmt längere Zeit, bis sich eine Probe des Reaktionsproduktes in ndünnter Schwefelsäure vollkommen löst. Das Campheroxim bildet aus troläther oder Alkohol monosymmetrische Kristalle, welche bei 118 bis 9° schmelzen, bei 249 bis 250° unter geringer Zersetzung sieden und mpherartig riechen. Das Oxim des d-Camphers ist linksdrehend, das s l-Camphers rechtsdrehend. Über die Reduktion des Campheroxims Bornylamin vgl. S. 953. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid tsteht unter Aufspaltung des einen Ringes Campholennitril (S. 211). er die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Oxim liegen Beobhtungen von Angeli[4]) und Tiemann[5]) vor (siehe unten). Außerm hat Forster[6]) das Campheroxim, seine Salze, Äther und Acylrivate eingehend untersucht.

Das p-Bromphenylhydrazon des Camphers, $C_{10}H_{16}:N_2H$ $_6H_4Br$, schmilzt bei 101°, das Semicarbazon, $C_{10}H_{16}:N_2H.CO.NH_2$, i 236 bis 238° (Tiemann[7]).

Campherimin, $C_{10}H_{16}:NH$, entsteht in Form seines bei 158 bis 9° schmelzenden Nitrates, $C_{10}H_{16}:NH.HNO_3$, bei der Einwirkung n Natriumnitrit und Schwefelsäure auf eine ätherische Lösung des mpheroxims (Tiemann[8]) und wird aus dem Nitrat durch Ammoniak sgefällt. Es ist eine leicht zersetzliche kristallinische Masse, welche i 95° schmilzt. Durch Kochen mit Natriumbisulfitlösung, sowie durch ochen mit Jodwasserstoffsäure:

$$C_8H_{14}\begin{cases}C{:}NH\\ |\\ CH_2\end{cases} + H_2O = C_8H_{14}\begin{cases}CO\\ |\\ CH_2\end{cases} + NH_3$$

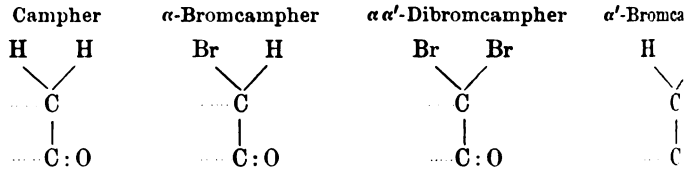
rd es in Campher zurückverwandelt. Durch Einwirkung von Jodthyl entsteht Methylcampherimin, $C_{10}H_{16}:N.CH_3$, welches auch ı Forster[9]) beim Erhitzen von Jodmethyl und Campheroxim auf) bis 140° erhalten wurde. Das zuerst gebildete Hydrojodid,

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 497 (1883). — [2]) Ibid. **22**, 605 (1889); Bertram und Wahlbaum, Journ. prakt. Chem. [2] **49**, 10 (1894); dt und Rosenberg, Ann. Chem. Pharm. **289**, 6 (1896). — [3]) Ibid. **250**, (1889). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1077, 1127, Ref., S. 618 5); Chem. Centralbl. **1896**, I, 369; **1905**, II, 623. — [5]) Ber. d. deutsch. m. Ges. **28**, 1079 (1895). — [6]) Journ. chem. Soc. **71**, 191, 1030 (1897). — er. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2191 (1895). — [8]) Ibid. **28**, 1080 (1895); bla und Tiemann, ibid. **29**, 2807 (1896). — [9]) Journ. chem. Soc. **71**, (1897).

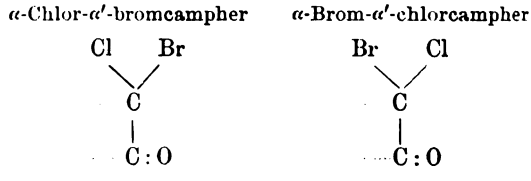
$C_{11}H_{19}N.HJ$, schmilzt bei 285° und läßt auf Zusatz von Ätznat freie Base ausfallen, welche piperidinartig riecht, bei 203° sie linksdrehend ist ($[\alpha]_D = -23{,}6°$).

1. Die Substitutionsprodukte des Camphers.

Chlor und Brom, Salpetersäure sowie Schwefelsäure ve Wasserstoffatome im Campher zum Teil sehr leicht zu substi Am leichtesten ersetzt der Substituent die leicht beweglichen V stoffatome der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppe. Derivate werden α-Derivate genannt und enthalten die substitu Gruppe in der Stellung 3 des Camphankernes (S. 947). Trete Substituenten in die Methylengruppe ein, so hat man es na Nomenklatur von Lowry[1]) mit αα′-Verbindungen zu tun, woru Stellung desjenigen Wasserstoffatomes bezeichnet, die am leic substituierbar ist; so enthält z. B. der aus Campher durch Einw von Brom leicht gebildete Monobromcampher das Bromatom α-Stellung. Bei weiterer Einwirkung von Brom auf α-Bromc entsteht dann der αα′-Bromcampher. Die gegenseitige Lage de stituenten wird durch das folgende, räumlich gedachte Schema e lich, in welchem nur die Methylengruppe und die Carbonylgru Camphers zum Vorschein kommen:



Die Monoderivate, z. B. α- und α′-Bromcampher, sind natürlich miteinander stereoisomer; die Biderivate zeigen aber Stereoisome in dem Falle, wenn zwei ungleiche Substituenten in die M gruppe eintreten, z. B.:



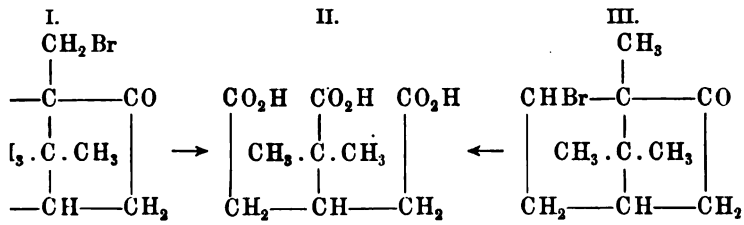
Tatsächlich ist es Lowry gelungen, durch Chlorieren von c campher zwei verschiedene Chlorbromcampher zu erhalten, welc beim Bromieren von α-Chlorcampher entstehen. Dementspreche durch Bromieren von α-Bromcampher nur ein einziger αα′-

[1]) Journ. chem. Soc. 73, 569 (1898).

)her auf, weil das α-System dabei nicht wie im vorigen Falle asym-isch ist.

Die Derivate der α-Gruppe (α- und α'-Derivate) sind dadurch nnzeichnet, daß sie bei der Oxydation mit Salpetersäure (ein Zusatz Silbernitrat begünstigt die Oxydation) in Camphersäure über-en.

Eine zweite Gruppe von Campherderivaten, welche auch durch tte Substitution entstehen, enthalten die Substituenten an einem lenstoffatom außerhalb der Gruppierung $-CH_2.CO-$. In diesen 3-Derivate bezeichneten Verbindungen ist die Stellung der Sub-enten nicht sicher festgestellt. Soweit bekannt, liefern sie bei der lation mit Salpetersäure nur ausnahmsweise substituierte Campher-en, sondern werden anderweitig aufgespalten. So erhielten Arm-ng und Lowry[1]) aus dem β-Bromcampher β-Bromcamphersäure Isocamphoronsäure (vgl. S. 178). Daraus läßt sich mit einiger rscheinlichkeit schließen, daß der β-Bromcampher entweder ein 1-10-camphanon-2 (I.) oder ein Brom-6-camphanon-2 (III.) ist, nur dadurch die Bildung von Isocamphoronsäure (II.)[2]) erklärlich (vgl. unter β-Camphersulfonsäure):



Von diesen Formeln erscheint III. wahrscheinlicher.

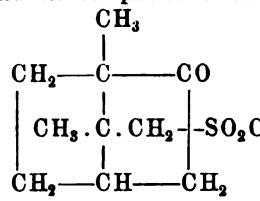
Übrigens ist zu bemerken, daß nicht alle als β-Derivate bezeich-1 Substitutionsprodukte des Camphers den Substituenten in der gebenen Stellung enthalten. Diese Bezeichnung ist, besonders von en Autoren, auch für die eine von zwei α-substituierten Verbin-en angewandt worden.

Eine dritte Klasse von Monosubstitutionsprodukten stellen die erivate dar, welche nach den Untersuchungen von Kipping und n Schülern[3]) den Substituenten in einer der beiden Methylgruppen Brückenkohlenstoffes, und daher in der Stellung 8 enthalten. Sie tehen sämtlich über die π-Campher- bzw. α-Halogen-π-sulfonsäuren, n Chloride bzw. Bromide beim Erhitzen Schwefeldioxyd entbinden, ei das π-Halogenatom an die Stelle des Sulfonsäurerestes ein-, z. B.:

---

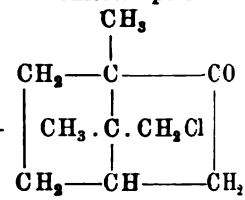
[1]) Journ. chem. Soc. **81**, 1462 (1902). — [2]) Tiemann, Ber. d. deutsch. n. Ges. **29**, 2612 (1896). — [3]) Journ. chem Soc. **69**, 913 (1896).

Chlorid der Camphersulfonsäure

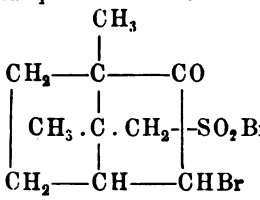


$= SO_2 +$

π-Chlorcampher

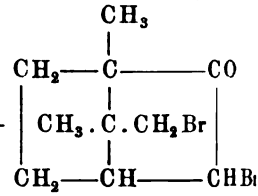


Bromid der α-Brom-camphersulfonsäure



$= SO_2 +$

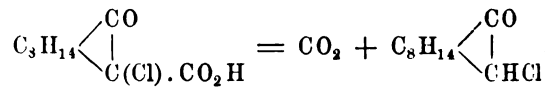
α, π-Dibromcampher



Die π-Halogenverbindungen werden von Salpetersäure zu π-Hal camphersäuren (S. 525 ff.) oxydiert.

a) Monohalogenderivate des Camphers. Cazeneuve hielt beim Chlorieren des Camphers in alkoholischer Lösung α β-Chlorcampher, $C_{10}H_{15}ClO$, α- und β-Dichlorcamp $C_{10}H_{14}Cl_2O_2$, vom Schmelzp. 96 bzw. 77°, sowie einen Tricl campher, $C_{10}H_{13}Cl_3O$, vom Schmelzp. 54°.

α- oder 3-Chlorcampher, welcher auch durch Abspaltung Kohlendioxyd aus der Chlorcamphocarbonsäure entsteht (Schiff Puliti[2]):



enthält sicher das Chloratom in der Stellung 3. Er kristallisiert Alkohol in großen Prismen vom Schmelp. 93 und 94° und zeig Drehung $[\alpha]_j = +90°$. Von Natriumamalgam, sowie beim Erh mit alkoholischem Kali auf 180° wird er zu Campher zurückverwa Über eine Isoform des gewöhnlichen α-Chlorcamphers vgl. Kippi

Der sogenannte β-Chlorcampher von Cazeneuve scheint Stereomeres zu der α-Verbindung zu sein, da er beim Kochen alkoholischem Kali in α-Chlorcampher verwandelt und von alko scher Kaliumpermanganatlösung zu Camphersäure oxydiert wird[4]. bildet baumartige, bei 100° schmelzende Kristalle, welche rechtsdreh sind ($[\alpha]_D = +90°$).

---

[1]) Bull. soc. chim. **37**, 454 (1882); **38**, 9 (1882); **39**, 116, 501 (18 Compt. rend. **95**, 1358 (1882); Jahresb. d. Chem. **1884**, 1063. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 888 (1883); vgl. Balbiano, Gazz. chim. Ital. **17**, (1887). — [3]) Chem. Centralbl. **1905**, I, 1469. — [4]) Balbiano, Gazz. chi Ital. **17**, 243 (1887).

Ein dritter Chlorcampher, dessen Einheitlichkeit bis auf weiteres zweifelhaft erscheint, ist von Wheeler[1]) durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Campher erhalten worden und schmilzt bei 95°.

π-Chlorcampher, $C_{10}H_{15}ClO$, entsteht nach Kipping und Pope[2]) durch Erhitzen von Camphersulfonsäurechlorid (vgl. oben). Er ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, rechtsdrehend und leicht sublimierend. Schmelzp. 139 bis 139,3°. Der entsprechende inaktive π-Chlorcampher schmilzt bei 138 bis 138,3° und ist dimorph.

α-Bromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$, entsteht aus dem von Laurent[3]) zuerst beobachteten, schön orangerot kristallisierenden Dibromid des Camphers, wenn es in geschlossenen Gefässen erhitzt wird (Swarts[4]). Man erhält ihn am besten durch Lösen von Campher (30 Tle.) in Chloroform (18 Tle.), Zusatz von Brom (32 Tle.) und Abdestillieren des Chloroforms nach einigen Stunden; der Rückstand wird mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Äther[5]) oder besser aus Methylalkohol umkristallisiert.

α-Bromcampher bildet monokline Prismen[6]), welche bei 76° schmelzen und bei 274°[7]) sieden; $[\alpha]_D = +139°$. Er riecht campherähnlich, wird, wie die übrigen α-Halogencampher, beim Kochen mit alkoholischem Kali zu Campher reduziert und gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Bromnitrocampher und Camphersäure[8]); die letztere entsteht auch unter Anwendung von Kaliumpermanganat[9]). In der Medizin wird α-Bromcampher als Schlafmittel bei Hysterie, Trunksucht, Delirium tremens usw. angewandt. Über eine unbeständige Isoform des gewöhnlichen α-Bromcamphers vgl. Kipping[10]).

Ein α'-Bromcampher, mit dem vorigen isomer, und als β-Bromcampher bezeichnet, soll nach Marsh[11]) neben diesem bei der Bromierung des Camphers entstehen und den in Alkohol leichter löslichen Anteil des Reaktionsproduktes bilden; seine Existenz wird aber von anderen Forschern bezweifelt, welche ihn nicht erhalten haben. Der Schmelzpunkt soll bei 61° liegen; $[\alpha]_D$ ist zu + 24,9 gefunden worden.

β-Bromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$, welcher weder mit α- noch mit π-Bromcampher identisch ist und das Bromatom nicht in der Methylengruppe enthält, da es (vgl. auch oben) bei der Oxydation die bei 208 bis 210° schmelzende β-Bromcamphersäure, $C_{10}H_{15}BrO_4$, liefert,

---

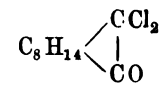
[1]) Ann. Chem. Pharm. **146**, 83 (1868); vgl. Cazeneuve, Compt. rend. **109**, 229 (1889). — [2]) Journ. Chem. Soc. **67**, 371 (1895); Chem. Centralbl. **1896**, I, 441. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **48**, 251 (1843). — [4]) Jahresber. **1862**, 462. — [5]) Keller, ibid. **1880**, 726; vgl. Maisch, ibid. **1873**, 499; Gault, ibid. **1874**, 538. — [6]) Montgolfier, Ann. chim. phys. [5] **14**, 110 (1878). — [7]) Perkin, Ann. Chem. Pharm., Suppl. **4**, 125 (1865). — [8]) Alvisi, Chem. Centralbl. **1892**, I, 200. — [9]) Balbiano, Gazz. chim. Ital. **17**, 242 (1887). — [10]) Chem. Centralbl. **1905**, I, 1469. — [11]) Journ. Chem. Soc. **57**, 82 (1890); **59**, 968 (1891).

63°, die beständige bei 93,4° schmilzt; $[\alpha]_D = +11$
gleicherweise dargestellte inaktive π-Bromcampl
Schmelzp. 92,7°.

α-Jodcampher, $C_{10}H_{15}JO$, entsteht nach Hal
wirkung von Jodcyan bzw. von Jod auf Natriumca
Nach Brühl[5]) erhält man ihn leichter durch Einwirk
staub auf eine ätherische Lösung des Camphers und
zu dem Produkt, ferner aus Jodformylcampher, $C_{10}H$
αα'-Dijodcampher beim kurzen Kochen mit alkohol
durch einige andere Methoden. Der Körper bildet
die bei 42 bis 43° schmelzen und wie α-Chlor- und
riechen; $[\alpha]_D = +160{,}42$.

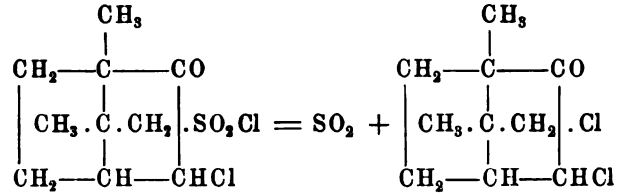
b) Dihalogenderivate. Durch Einwirkung von
auf Campher bzw. auf α-Chlor- und α-Bromcampher
schiedene Dichlor-, Dibrom- und Chlorbromcampher,
das eine Halogenatom in der α-Stellung vorhanden ist

Die von Cazeneuve erhaltenen beiden Dich
$C_{10}H_{14}Cl_2O$, wurden schon S. 966 kurz erwähnt
schmelzende Dichlorcampher dieses Forschers ist na
αα'-Dichlorcampher und besitzt die Konstitution



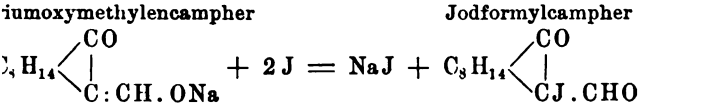
Er dreht nach rechts und zeigt $[\alpha]_D = +57°$.
zweiten Chloratoms in dem zweiten bei 77° schm

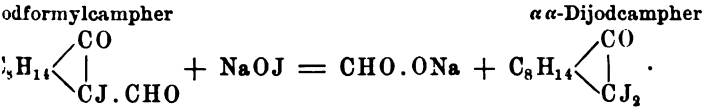
-π-Dichlorcampher, $C_{10}H_{14}Cl_2O$, entsteht aus dem α-Chlor-
rsulfochlorid beim Erhitzen (Kipping und Pope[1]):



be ist ein bei 118 bis 118,5° schmelzender Körper; $[\alpha]_D = +86{,}74$.
d von Natriumamalgam zu π-Chlorcampher reduziert.
ei der Einwirkung der berechneten Menge Brom auf α-Brom-
er entstehen nach Kachler und Spitzer[2]) zwei Dibrom-
her, $C_{10}H_{14}Br_2O$, welche bei 61 bzw. 115° schmelzen. Nach
y stellt ersterer den $\alpha\alpha'$-Dibromcampher, letzterer den
ibromcampher dar. Das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt
+ 40 und + 100°. Beim Erhitzen in einer Bromwasserstoff-
ihäre geht der bei 115° schmelzende Dibromcampher in das
e vom Schmelzp. 61° über.
-π-Dibromcampher, $C_{10}H_{14}Br_2O$, α-Chlor-π-Brom-
her, und α-Brom-π-chlorcampher, $C_{10}H_{14}BrClO$, entstehen
en entsprechenden Sulfonsäuren (Kipping und Pope). Sie
zen bei bzw. 152 bis 153°; 138 bis 138,5° und 132 bis 133° und
das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +98{,}85$ bzw. + 85,24 und 107.

α_1-Dijodcampher, $C_{10}H_{14}J_2O$, wurde von Brühl[3]) durch Ein-
g von Jod und Alkali auf den aus Natrium-Oxymethylencampher
od erhaltenen Jodformylcampher dargestellt. Es finden dabei
le Reaktionen statt:





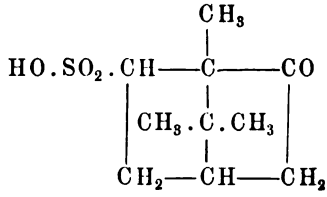
er $\alpha\alpha_1$-Dijodcampher, dessen Konstitution durch diese Reaktionen
feststeht, wird auch direkt aus Oxymethylencampher durch
rkung von 2 Molekülen Natriumhydroxyd und 4 Atomen Jod
et. Er ist ein kristallinischer gelber Niederschlag, vom Aussehen
doforms, und schmilzt, nach Umlösen in Eisessig in gelben, geruch-

) Journ. Chem. Soc. **67**, 371 (1895). — [2]) Monatsh. f. Chemie **3**, 205
; **4**, 480 (1883); vgl. Schiff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1378
; Swarts, ibid. **15**, 1621, 2135 (1882). — [3]) Ibid. **37**, 2156, 2165 (1904).

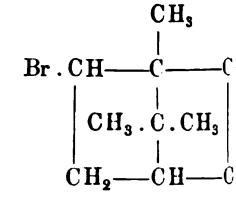
losen Blättchen erhalten, bei 108°. Beim kurzen Kochen mit alkoholischem Kali wird er zu α-Jodcampher, beim längeren K zu Campher reduziert.

c) **Camphersulfonsäuren.** Der Campher und seine D derivate gehen leicht in Sulfonsäurederivate über, doch entstel verschiedene Reihen dieser Substitutionsprodukte, je nachdem ra Schwefelsäure bzw. Chlorsulfonsäure (Kipping und Pope[1]) oc zentrierte Schwefelsäure in Gegenwart von Eisessig oder Ess anhydrid (Reychler[2]) einwirken. In keinem von beiden Fäl der Sulfonsäurerest in die α-Stellung, sondern entfernter v Carbonyl ein. Im ersten Falle werden π-Sulfonsäurederivate gebildet, welche den genannten Rest in einer der beiden Methyl der Gruppierung $CH_3 . C . CH_3$ des Camphers enthalten. Reychlerschen Art der Sulfonierung werden β-Derivate gebild Konstitution nicht sicher bekannt ist. Armstrong und L welche die Derivate der Reychlerschen β-Camphersulfonsäu studierten, fanden, daß das Bromid derselben beim Erhitzen in campher übergeht, welcher, wie schon S. 965 erwähnt, bei der O β-Bromcamphersäure und Isocamphoronsäure liefert. Betreffs d stitution der β-Camphersulfonsäure bzw. des β-Bromcampher genannten Forscher der Ansicht, daß die Substituenten in der St des Camphankernes vorhanden sind (vgl. S. 965), entsprech Formeln:

β-Camphersulfonsäure



β-Bromcampher



π-Camphersulfonsäure, $C_{10}H_{15}(SO_3H)O$. Durch Beh von d-Campher mit Chlorsulfonsäure, ohne Lösungsmittel, und Ein von Eis auf das Produkt, entstehen über dem Calcium- und N salz, bei der Behandlung des letzteren mit Phosphorpentachlor durch Umkristallisieren aus Essigester trennbare π-Campher chloride, $C_{10}H_{15}(SO_2Cl)O$, nämlich ein rechtsdrehendes vom S punkt 137,5° ($[\alpha]_D = +145°$) und ein linksdrehendes, welch rein dargestellt werden konnte[1]). Das ursprüngliche inakti

[1]) Journ. Chem. Soc. **63**, 548 (1893); **67**, 371 (1895); Lapw Kipping, Chem. Centralbl. **1897**, I, 103; vgl. Marsh und Cousin Chem. Soc. **59**, 970 (1890). — [2]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 120 ([3]) Chem. Centralbl. **1901**, II, 417; **1902**, I, 119, 196; Journ. Chem. 1441, 1462, 1469 (1902).

nach rechtsdrehende Sulfonchlorid, von dem man nicht weiß, ob eine racemische Verbindung oder nur ein Gemenge der Komponenten stellt, schmilzt gegen 106°. Aus diesem Chloride erhält man die ktive π-Camphersulfonsäure in zerfließlichen Kristallen vom elzp. 56 bis 58°. Die aus den beiden Chloriden durch Einwirkung entrierter wässeriger Ammoniaklösung erhaltenen π-Camphersulfonde schmelzen, die rechtsdrehende Form bei 136 bis 137° $_D = +93{,}6$), die inaktive Form erst gegen 136°, dann nach Erstarren bei 122 bis 123° und nach einiger Zeit bei 132°; sie sind daher dimorph zu sein.

Durch Einwirkung von Phosphorbromid auf das Ammoniumsalz π-Camphersulfonsäure erhielten Kipping und Pope ebenfalls ein isch von rechts- und linksdrehendem π-Camphersulfonmid, $C_{10}H_{15}(SO_2Br)O$. Die rechtsdrehende Form schmilzt bei bis 145° ($[\alpha]_D = +145°$) und entsteht in reiner Form aus sphorbromid und Ammonium-π-camphersulfonat, welches durch aktion des Ammoniumsalzes der α-Bromcampher-π-sulfonsäure mit alt erhalten wurde.

Aus α-Chlor- und α-Bromcampher entstehen ähnlich die entsprechenden π-Camphersulfonsäurederivate:

α-Chlorcampher-π-sulfonsäure, $C_{10}H_{14}Cl(SO_3H)O$; Schmelzpunkt gegen 125°.

α-Chlorcampher-π-sulfonchlorid, $C_{10}H_{14}Cl(SO_2Cl)O$; Schmelzp. 123 bis 124°; $[\alpha]_D = +110{,}5$.

α-Chlorcampher-π-sulfonbromid, $C_{10}H_{14}Cl(SO_2Br)O$; Schmelzp. 145 bis 147°; $[\alpha]_D = +129{,}8$.

α-Chlorcampher-π-sulfonamid, $C_{10}H_{14}Cl(SO_2NH_2)O$; Schmelzp. 150; $[\alpha]_D = +90{,}16$.

α-Bromcampher-π-sulfonsäure, $C_{10}H_{14}Br(SO_3H)O$; Schmelzpunkt 195 bis 196°; $[\alpha]_D = +88{,}27$.

α-Bromcampher-π-sulfonchlorid, $C_{10}H_{14}Br(SO_2Cl)O$; Schmelzp. 136 bis 137°; $[\alpha]_D = +131$.

α-Bromcampher-π-sulfonbromid, $C_{10}H_{14}Br(SO_2Br)O$; Schmelzpunkt gegen 147°; $[\alpha]_D = +143$.

α-Bromcampher-π-sulfonamid, $C_{10}H_{14}Br(SO_2NH_2)O$; Schmelzp. 145°; $[\alpha]_D = 112{,}4$.

Nach den neuesten Untersuchungen Kippings[1]) treten α-Chlor- α-Brom-π-camphersulfonsäure in zwei stereomeren Formen, einer und einer trans-Modifikation, auf. Die isomeren Säuren sind in ralen Lösungen ihrer Salze, in freiem Zustande und in Gegenwart Mineralsäuren beständig. Bei Gegenwart einer freien Base dagegen, Kalium- und Baryumhydroxyd, Indamin usw., gehen die Salze der

[1]) Chem. Centralbl. **1905**, I, 1468.

säure (von 66 Bé) versetzt, und zu dem ent
säureanhydrid 1 Mol. grob gepulverter Camp
einigen Stunden beginnt die Abscheidung der
sulfonsäure, während ein amorphes Isomere,
bekannt ist, in den Mutterlaugen bleibt. I
bildet aus Eisessig Prismen, welche bei 193
Luft zerfließen und in Wasser leicht lösli
kristallisierte Salze. Das Chlorid, $C_{10}H_{15}$(S
bis 68°, das daraus mittels konzentrierten
Amid, $C_{10}H_{15}(SO_2NH_2)O$, tritt in zwei Mo
durch siedenden Alkohol getrennt werden.
220° schmelzende Blättchen, während klein
punkt 132° aus den Mutterlaugen erhalten
sulfonsäure bildet ferner ein bei 177 bis 1
$C_{10}H_{15}(SO_3H):N.OH$, und Phenylhydra
$.C_6H_5$, vom Schmelzp. 235° (Reychler). Das
sulfonsäure, $C_{10}H_{15}(SO_2Br)O$, schmilzt bei 9
beim Erhitzen wird es in β-Bromcampher ver

Ähnlich geben α-Chlor- und α-Bromca
(1 Mol.) und Essigsäureanhydrid (4 Mol.) die
unter denen folgende, welche von Armstron
worden sind, erwähnt sein mögen:

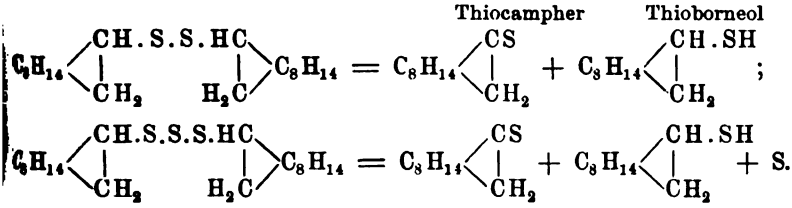
α-Chlorcampher-β-sulfonbromid
setzt sich beim Erhitzen in Schwefeldioxyd und
den Chlorbromcampher, $C_{10}H_{14}Br_2O$.

α-Bromcampher-β-sulfonbromid, C
beim Erhitzen auf 130° αβ-Dibromcampho
(S. 969).

entsteht nach Wuyts[1]) ein Gemenge von einem Di- und einem Trisulfide des Camphers,

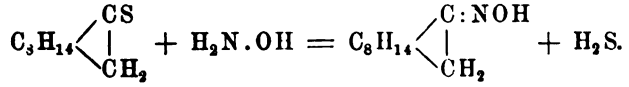
$C_9H_{16}{>}CH.S.S.HC{<}C_9H_{16}$ und $C_9H_{16}{>}CH.S.S.S.HC{<}C_9H_{16}$,

welches nicht durch Kristallisation getrennt werden konnte. Beim Erhitzen wird das Gemisch zersetzt, wobei Thiocampher und Thioborneol als wesentliches Produkt entstehen:

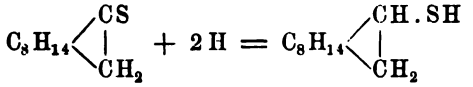


Die beiden Körper wurden durch Behandlung ihrer alkoholischen Lösung mit Bleiacetat getrennt; letzteres wird zugesetzt, bis kein gelber Niederschlag von Bleicamphermercaptid, $(C_{10}H_{17}.S)_2Pb$, mehr entsteht. Aus dem rot gefärbten Filtrate wird nachher der Thiocampher durch Wasser abgeschieden.

Thiocampher, $C_{10}H_{16}S$, von der obigen Struktur, siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei 228 bis 230° unter geringer Zersetzung, unter 15 mm bei 104°, und bildet eine campherähnlich durchsichtige Masse von roter Farbe; die aus Alkohol erhaltenen Kristalle sind salmrot und schmelzen bei 119°. Der Geruch ist in frisch destilliertem Zustande nicht unangenehm. Thiocampher läßt sich mit Wasserdampf überdestillieren. Das Drehungsvermögen beträgt in Essigesterlösung $[\alpha]_D = -41°42'$. Von Phenylhydrazin und Hydroxylamin wird es unter Schwefelwasserstoffentwickelung in Campherphenylhydrazon bzw. Campheroxim verwandelt, z. B.:



Von Zinkpulver und verdünnter Salzsäure wird Thiocampher zu Thioborneol reduziert:

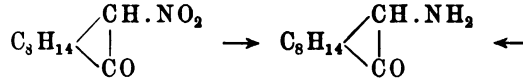


Thioborneol, $C_{10}H_{17}.SH$ (Bildung und Konstitution siehe oben), ist eine farblose, durchsichtige Masse, welche bei 61 bis 62° schmilzt und bei 224 bis 225° (unter 15 mm bei 98°) siedet. Es riecht eigenartig aber nicht unangenehm. $[\alpha]_D = +21°5'$ [p (in Essigester)

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 863 (1903); vgl. Schlebusch, ibid. 3, 592 (1870).

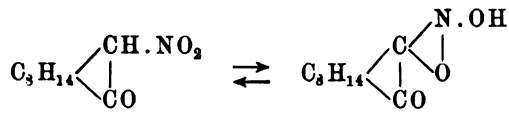
Es bildet aus Alkohol kleine, glänzende Prism
schmelzen und eigentümlich, aber nicht unangenehm
(in Aceton). In alkoholischer Lösung wird der
chlorid zu dem Disulfid, $(C_{10}H_{15}OS)_2$, oxydier
schmilzt. Das Thiol bildet mit Schwermetalle
Acetylverbindung, $C_{10}H_{15}O.S.O.C_2H_3O$, schn

e) **Nitrocampher und Derivate.** Durch E
zentrierter Salpetersäure auf α-Bromcampher (R. S
campher [Schiff und Puliti[3]); Cazeneuve[4])] ent
Nitrocampher, welche durch Reduktion (Zink und
alkoholisches Kali) Nitrocampher liefern, welch
Autoren als ein Gemenge von Isomeren (Stereomere
Lowry[5]), welcher eine eingehende Untersuchu
campher ausgeführt hat, zeigte indes, daß nur ein
zu fassen ist. Die Konstitution derselben geht da
einerseits durch Reduktion in Aminocampher über
von Isonitrosocampher, der sicher ein α-Derivat is



andererseits, daß Nitrocampher durch Kochen mit
säure das Oxim des Camphersäureanhydrids (Ca
durch Einwirkung von salpetriger Säure Campherch

Nitrocampher, $C_{10}H_{15}(NO_2)O$, kristallisiert in monoklinen , welche bei 102° schmelzen; $[\alpha]_D = -104$ (in Benzol: $p = 5$,). Er ist in Alkalien löslich und bildet sogar mit Schwer- Salze (Cazeneuve). Er geht dabei wahrscheinlich in die re Pseudoform über:



n freiem Zustande unbeständig ist; vielleicht könnte auch die ation des Nitrocamphers, welche nicht nur mit dem Lösungs- ondern auch mit der Zeit wechselt, auf einer derartigen tauto- mlagerung beruhen (Lowry).

Anhydrid des α-Nitrocamphers, $C_8H_{14}O.(N_2O_3).C_8H_{14}$, von Lowry erhalten worden ist, leitet sich von der Pseudo- . Es ist in Weingeist wenig löslich, schmilzt bei 190° unter ng und dreht nach rechts mit $[\alpha]_D = +187$ (in Benzol: $t = 21°$).

logennitrocampher entstehen, wie erwähnt, durch Erhitzen logencamphern mit konzentrierter Salpetersäure (R. Schiff, uve) und ferner durch Einwirkung von Chlor und Brom auf apher (Lowry). Die älteren Angaben beziehen sich auf unreines ; nach Lowry[1]) existieren folgende vom α-Nitrocampher sich de Derivate, welche er nach der letzteren Methode darstellte:

	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$ (Chloroform)
-nitrocampher	95°	− 5
α-nitrocampher	132	+ 13
-nitrocampher	107	− 22
α-nitrocampher	106	+ 53

2. Amino- und Oxyderivate des Camphers.

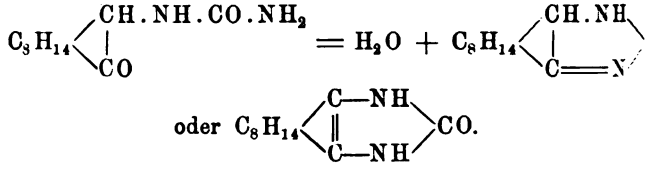
Aminocampher, $C_{10}H_{15}(NH_2)O$, wurde zuerst von R. Schiff[2]) inwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung des α-Nitro- s in Kalilauge erhalten. Er entsteht ferner durch Reduktion itrosocamphers mit Zinkstaub und Essigsäure (Claisen und se[3]), oder besser mit Natronlauge und Zinkstaub (Duden und

Proc. Chem. Soc. **1898/99**, 178; Chem. Centralbl. **1899**, I, 110; Journ. c. **73**, 986 (1898). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1404 (1880); hler und Spitzer, Monatsh. f. Chem. **4**, 567 (1883); Cazeneuve, . chim. [3] **2**, 716 (1889). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **274**, 88 (1893); pe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 777 (1895).

Pritzkow[1]). Die Letztgenannten wiesen zugleich die Ident beiden Produkte nach. α-Aminocampher ist eine paraffinähnlich welche bei 245° siedet und Fehlingsche Lösung sowie ammonia Silberlösung stark reduziert. Die Salze kristallisieren gu Hydrochlorid, $C_{10}H_{17}ON.HCl$, schmilzt bei 223 bis 22 charakteristische Hydrojodid, $C_{10}H_{17}ON.HJ$, bei 252 bis 25 Zersetzung, das saure Oxalat, $C_{10}H_{17}ON.C_2H_2O_4$, bei 194°.

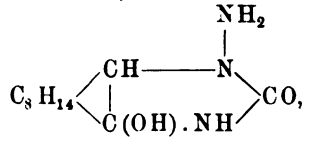
Unter den Acylverbindungen seien erwähnt[2]) die Formyl dung, $C_{10}H_{15}O.NH.CHO$, Schmelzp. 87°, die Acetylverbi $C_{10}H_{15}O.NH.C_2H_3O$, Schmelzp. 121 bis 122°, sowie die Be verbindung, $C_{10}H_{15}O.NH.CO.C_6H_5$, Schmelzp. 141°.

Durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf das salzsaure entsteht der Harnstoff (Rupe), $C_{10}H_{15}O.NH.CO.NH_2$, wel 169° schmilzt. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäu Chlorzink spaltet letzterer Wasser ab, unter Bildung des Ca imidazolons, welches über 320° schmilzt:



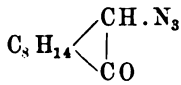
oder

Die Nitrosoverbindung des Harnstoffes liefert bei der Re mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure das Camphoryl-ψ carbazid (Forster und Fierz[4]):



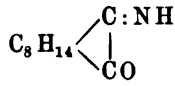
welches bei 193° schmilzt. Obwohl der Körper selbst nur eine von $[\alpha]_D = -8{,}6°$ aufweist, zeichnen sich seine mit Aldehy Ketonen leicht entstehenden Semicarbazone durch ein unge hohes Drehungsvermögen aus. So zeigt z. B. das Campho carbazon des Benzaldehyds in Chloroformlösung die Drehung + 421, das des Chinons in Acetonlösung $[\alpha]_D = -1051$.

Von Fehlingscher Lösung wird das Camphorylsemicar Campher oxydiert. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure in Camphorylazoimid,

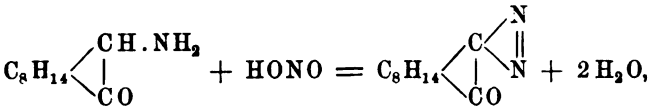


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1538 (1899). — [2]) Vgl. M ibid. **31**, 3260 (1898). — [3]) Vgl. Forster und Fierz, Journ. Chem. 110 (1905). — [4]) Journ. Chem. Soc. **87**, 722 (1905); Chem. Centrall II, 327.

r, welches bei 67° schmilzt. Durch Reduktion geht letzteres in
ocampher über. Mit alkoholischem Ammoniak liefert es α-Imino-
pher:

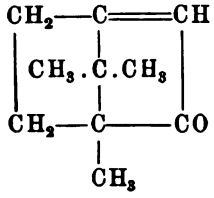


feste unbeständige Verbindung, die von verdünnten Säuren zu
herchinon und Ammoniak hydrolysiert wird.
α-Aminocampher kondensiert sich mit Acetessigester zu 2-Methyl-
phen- (richtiger -bornylen-) pyrrol-3-carbonsäureester
Schmelzp. 58°; mit anderen β-Diketoderivaten entstehen ähnliche
lverbindungen [1]). Äthylenoxyd liefert unter anderen das Camphen-
Bornylen-) morpholin, welches eine alkalisch reagierende Base
Siedep. 241 bis 243° darstellt [2]).
Durch Alkylierung treten Methylgruppen in die Aminogruppe ein,
Bildung von Methylaminocampher, $C_{10}H_{15}O.NH.CH_3$,
er fest ist und bei 241° siedet, sowie von Dimethylamino-
her, $C_{10}H_{15}O.N(CH_3)_2$, vom Schmelzp. 37° und Siedep. 242 bis
Das Endprodukt der Einwirkung von Jodmethyl bildet das
ethylat, $C_{10}H_{15}O.N(CH_3)_3J$, welches in vierseitigen, bei 206°
elzenden Tafeln kristallisiert [3]).
Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminocampher ent-
Diazocampher, $C_{10}H_{14}ON_2$ (Angeli [4]):

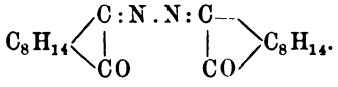


er orangerote Kristalle bildet, die bei 75° schmelzen. Beim Er-
zerfällt er in das ungesättigte Camphenon, $C_{10}H_{14}O$ (I.), und
amphanon, $C_{20}H_{28}N_2O_2$ (II.):

I.



II.



res riecht nach Campher und schmilzt bei 160 bis 170° (das Oxim,
$_{14}$:NOH, zeigt den Schmelzp. 132°), letzteres kristallisiert in

[1]) Duden, Treff und Macintyre, Ann. Chem. Pharm. 313, 25, 1900). — [2]) Knorr und Duden, ibid. 307, 187 (1899). — [3]) Duden Pritzkow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1538 (1899). — [4]) Gazz. Ital. 24, II, 44, 317 (1894); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, Ref., S. 590, (1894).

glänzenden gelben Blättchen, welche bei 222° schmelzen und wärmen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure in Hydr Champherchinon zerfallen.

Oxycampher, $C_{10}H_{15}(OH)O$. Körper von dieser Z setzung sind von Wheeler[1]) durch Erhitzen von Chlorcan alkoholischer Kalilauge auf 80°, von R. Schiff[2]) durch Einwi salpetriger Säure auf Aminocampher, von Kachler und durch Oxydation von Camphen mit Chromsäure, sowie von Sc als Acetat bei der Einwirkung von Chromtrioxyd und Ei Bornylacetat erhalten worden. Dieselbe Zusammensetzung das bei 197 bis 198° schmelzende Campherol, welches S berg und Meyer[5]) aus der sogenannten Camphoglukuron nach Verfüttern von Campher bei Thieren in dem Harn auft Hydrolyse erhielten. Diese Körper sind bisher nicht näher worden.

α-Oxycampher entsteht bei der Reduktion des Campb mit Zinkstaub und Eisessig (Manasse[6]):

$$C_8H_{14}\begin{cases}CO\\|\\CO\end{cases} + 2H = C_8H_{14}\begin{cases}CH.OH\\|\\CO\end{cases}$$

Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimiert und schmilzt, a Wasser umkristallisiert, bei 203 bis 205°. Die Verbindun auf Lackmus sauer und tritt mit starker Alkalilauge zu S sammen, die vom Wasser dissoziiert werden. Beim Liegen v er sich teilweise in Camphersäure um.

Das Oxim des α-Oxycamphers, $C_{10}H_{15}(OH):NOH$, sch 86 bis 87°, das Phenylhydrazon, $C_{10}H_{15}(OH):N_2H.C_6H_5$, l

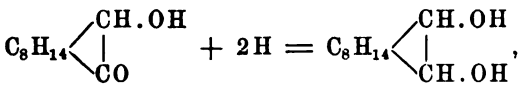
In wasserfreier methyl- bzw. äthylalkoholischer Salzsäu wird Oxycampher in den Methyl- und Äthyläther, $C_{10}H_{1}$ und $C_{10}H_{15}(OC_2H_5)O$, verwandelt, welche bei 149 bis 150 bis 86° schmelzen. Beim Schütteln mit kalt gesättigter werden diese Äther eigentümlicherweise zu einem isomer campher hydrolysiert, welcher bei 212 bis 213° schmilzt u in die Äther übergeht. Da er zu Campherchinon oxydierbar in ihm ein Stereomeres des α-Oxycamphers vor und ist nac Nomenklatur (S. 964) als α'-Oxycampher (Manasse n β-Oxycampher) zu bezeichnen. Sein Oxim schmilzt bei 8 das Phenylhydrazon bei 111 bis 113°.

---

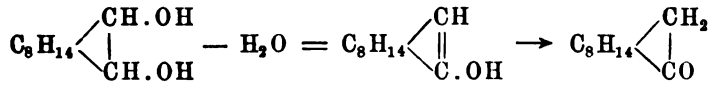
[1]) Ann. Chem. Pharm. **146**, 83 (1868). — [2]) Ber. d. deuts Ges. **13**, 1404 (1880). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **200**, 358 ([4]) Monatsh. f. Chem. **2**, 226 (1881). — [5]) Zeitschr. physiol. Cher (1879). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 659 (1897); **35**, 3811

Durch Reduktion gehen α- und α'-Oxycampher in Campher über. In bezug auf das optische Verhalten der ersteren und des daraus entstehenden Camphers sei auf die Ausführungen Manasses[1]) verwiesen.

Durch Reduktion des α-Oxycamphers mit Natrium und Alkohol entsteht der Campherglykol:



welcher in Wasser schwer löslich ist, bei 230 bis 231° schmilzt, sublimierbar und mit Wasserdämpfen äußerst leicht flüchtig ist. Chromsäure und Eisessig führen ihn in Campherchinon über; mit Kaliumpermanganat entsteht Camphersäure, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben anderen Produkten Campher (Manasse):



Campherchinon, $C_{10}H_{14}O_2$, wurde von Claisen und Manasse[2]) durch Einwirkung von salpetriger Säure oder Natriumbisulfit und Säuren auf sein Monoxim, den Isonitrosocampher (siehe unten), erhalten; es entsteht auch durch Oxydation von Camphocarbonsäure[3]), von Oxycampher und von Campherglykol (vgl. oben). Es erinnert in seinen physikalischen Eigenschaften teils an die aliphatischen α-Diketone, teils an die aromatischen Chinone. Der Geruch ist süßlich, die Farbe schön goldgelb und die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen wie auch beim trockenen Erhitzen groß, indem es schon bei 50 bis 60° sublimiert. Der Schmelzp. liegt bei 198°. In Alkohol und kochendem Wasser ist Campherchinon ziemlich leicht löslich. Von schwach rauchender, eiskalter Schwefelsäure wird es unter Aufspaltung in Isocampherchinon (S. 747) verwandelt.

Das Monoxim oder der syn-Isonitrosocampher, $C_{10}H_{14}(:NOH)O$ (vgl. S. 199), wurde von Claisen und Manasse durch Einwirkung von gepulvertem Natriumäthylat auf eine ätherische Lösung von Campher und Amylnitrit erhalten und schmilzt bei 153 bis 154°. Über Äther sowie die Konfiguration des Isonitrosocamphers siehe Forster[4]), welcher auch eine unbeständige, bei 114° schmelzende anti-Modifikation dargestellt hat. Mit Phenylhydrazin gibt das Campherchinon-monoxim ein Phenylhydrazon, $C_{10}H_{14}(NOH):N_2H.C_6H_5$, das bei 130° schmilzt.

Das mit Phenylhydrazin aus Campherchinon entstehende Monophenylhydrazon, $C_{10}H_{14}(N_2H.C_6H_5)O$, welches in gelben, bei 170

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3819 (1902). — [2]) Ibid. **22**, 530 (1889); Ann. Chem. Pharm. **274**, 83 (1893). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1446 (1894); **30**, 657 (1897). — [4]) Journ. Chem. Soc. **85**, 892 (1904); **87**, 232 (1905); Chem. Centralbl. **1905**, I, 819, 1322.

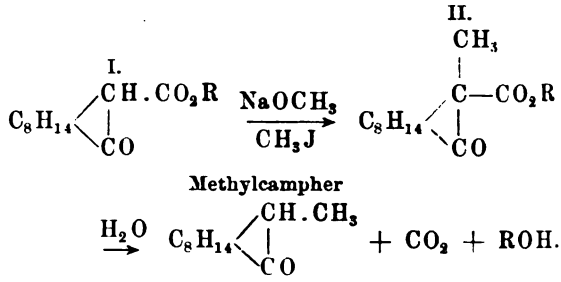
bis 171° schmelzenden Prismen kristallisiert, ist identisch mit der Verbindung, welche Claisen und Bishop[1]) durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Oxymethylencampher erhielten.

Das Dioxim des Campherchinons, $C_8H_{14}\begin{cases}C{:}NOH\\ |\\ C{:}NOH\end{cases}$, tritt in folgenden vier stereomeren Formen auf [Manasse[2]); Angelico und Montalbano[3]); Forster[4])]:

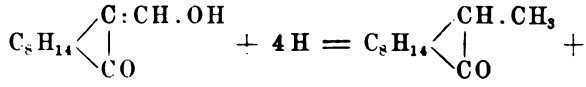
α-Dioxim,	Schmelzp. 201°	γ-Dioxim,	Schmelzp. 135°
β-Dioxim,	„ 248°	δ-Dioxim,	„ 199°

3. Methylcampher und Derivate.

Methylcampher, $C_{10}H_{15}(CH_3)O$, wurde von Minguin[5]) durch Behandlung von Champhocarbonsäureester (I.) mit Methyljodid und Natriummethylat, und Verseifen des Methylcamphocarbonsäureesters (II.) mit alkoholischem Kali bei 130 bis 140° erhalten:



Er entsteht auch, wie Aschan[6]) fand, durch Reduktion von Oxymethylencampher bzw. dessen Methyläther mit Zinkstaub und Chlorwasserstoff-Eisessig:

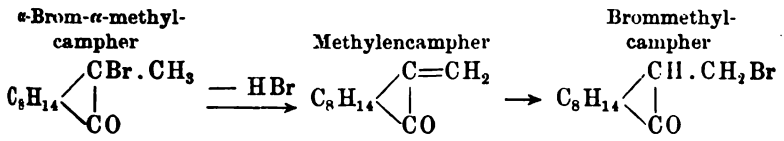


Der α-Methylcampher ist eine bei 37 bis 38° schmelzende, gegen 220° siedende Kristallmasse von scharfem, campherartigem Geruch; $[\alpha]_D = +270{,}65$.

Durch Bromieren von α-Methylcampher erhielt Minguin[7]) α-Brom-α-methylcampher, $C_{10}H_{14}Br(CH_3)O$, in Form orthorhombischer Prismen. Der Körper wird von siedendem, alkoholischem Kali in den Methylencampher. $C_{10}H_{14}(:CH_2)O$, verwandelt, der bei 210°

[1]) Sitzungsber. d. bayer. Akad. **1890**, 460, 478. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 243 (1893). — [3]) Chem. Centralbl. **1900**, II, 1070. — [4]) Journ. Chem. Soc. **83**, 514 (1903). — [5]) Compt. rend. **112**, 1369 (1891). — [6]) Privatmitteilung. — [7]) Compt. rend. **136**, 751 (1903).

siedet und bei 30 bis 35° schmilzt. Letzterer wird von Bromwasserstoff nicht in das ursprüngliche Bromderivat zurückverwandelt, sondern liefert den isomeren, orthorhombisch kristallisierenden Brommethylcampher, $C_{10}H_{16}(CH_2Br)O$. Die obige Reihe von Körpern läßt sich folgendermaßen formulieren:



Von den entsprechenden Alkoholen ist nur (vgl. S. 959) der vom Methylencampher sich ableitende Oxymethylencampher (I.):

bekannt, welcher die tautomere Form des nicht existenzfähigen[1]) α-Campheraldehyds (II.) darstellt.

Oxymethylencampher wurde von Bishop und Claisen[2]) durch Einwirkung von Natrium auf eine in Äther aufgelöste Mischung von Campher und Amylformiat gewonnen. Durch Wasserdampfdestillation gereinigt, stellt er eine farblose, glänzende Kristallmasse dar, welche bei 80 bis 81° schmilzt. Von Ferrichlorid wird er rotviolett gefärbt. Beim Stehen geht er allmählich in eine gelbe, harzige Modifikation über. Oxymethylencampher reagiert sauer, löst sich in Alkalien, schwieriger in Alkalicarbonaten unter Bildung von Salzen und bildet mit den Acetaten von Schwermetallen gut charakterisierte Salze. Mit konzentriertem Ammoniak entsteht der bei 164 bis 165° schmelzende Oxymethylencampheramid, $C_{10}H_{14}O{:}CH.NH_2$, mit Anilin das Anilid, $C_{10}H_{14}O{:}CH.NHC_6H_5$, welches bei 167 bis 170° schmilzt. Dieselben Körper werden auch gebildet durch Einwirkung von Ammoniak bzw. Anilin auf das Chlorid des Oxymethylencamphers, $C_{10}H_{14}O{:}CHCl$, welches mit Phosphortrichlorid aus letzterem entsteht; es siedet bei 241 bis 242°, schmilzt bei 11 bis 12° und verhält sich wie ein Säurechlorid. Dementsprechend reagiert es mit Natriumoxymethylencampher unter Bildung des Anhydrids, $C_{10}H_{14}O{:}CH.O.CH{:}C_{10}H_{14}O$, vom Schmelzp. 188 bis 189°.

Die Enolnatur des Oxymethylencamphers wird durch die Bildung von Alkyläthern bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf die Natriumverbindung, sowie durch die Bildung von Acylderivaten vermittelst

---

[1]) Vgl. Brühl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 4286 (1903); **37**, 759, 2159 (1904). — [2]) Ibid. **22**, 533 (1889); Untersuchungen über Oxymethylenverbindungen der Ketone, Festschr. (Leipzig 1894), S. 25; Bishop, Claisen und Sinclair, Ann. Chem. Pharm. **281**, 314 (1894).

Acetanhydrid und Benzoylchlorid angezeigt. Jene wie diese stellen gut charakterisierte Verbindungen dar:

Methyläther, $C_{10}H_{14}O:CH.OCH_3$, Siedep. 262°; Schmelzp. 40°.

Äthyläther, $C_{10}H_{14}O:CH.OC_2H_5$, Siedep. 269 bis 270°.

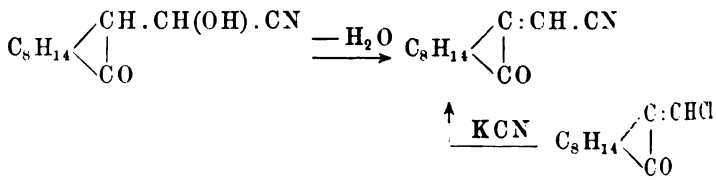
Benzyläther, $C_{10}H_{14}O:CH.OC_7H_7$, Siedep. 222 bis 224° (Druck 16 mm); Schmelzp. 45 bis 46°.

Phenyläther, $C_{10}H_{14}O:CH.OC_6H_5$, Siedep. 214 bis 215° (Druck 13 mm).

Acetat, $C_{10}H_{14}O:CH.O.C_2H_3O$, Siedep. 290 bis 293°; Schmelzpunkt 63 bis 64°.

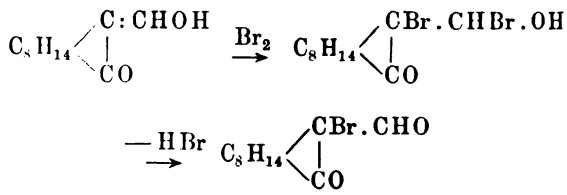
Das Benzoat, $C_{10}H_{14}O:CH.O.CO.C_6H_5$, tritt in zwei stereomeren Modifikationen auf (S. 337), von denen die beständige α-Verbindung bei 119 bis 120° schmilzt. Die β-Verbindung entsteht nur beim Benzoylieren bei — 15 bis — 20° und schmilzt bei 91 bis 92°. Sie geht leicht, schon beim Kochen mit einigen Tropfen Salzsäure, in erstere über.

Obwohl dem Oxymethylencampher die meisten charakteristischen Aldehydreaktionen abgehen, reagiert er ausnahmsweise auch als Aldehyd. Er bildet mit Hydroxylamin ein öliges Oxim, $C_{10}H_{15}O.CH:NOH$, und nimmt Cyanwasserstoff unter Bildung eines Cyanhydrins, $C_{10}H_{15}O.CH(OH).CN$, vom Schmelzp. 122 bis 123°, auf. Letzteres spaltet leicht Wasser ab und liefert Oxymethylencamphernitril, welches bei 46 bis 47° schmilzt und auch aus dem oben genannten Chlorid mit Cyankalium entsteht:



Das Nitril wird weiter zu der Camphermethylencarbonsäure $C_{10}H_{14}O:CH.CO_2H$, vom Schmelzp. 100 bis 102° verseift.

Eine Ketisierung des Oxymethylencamphers ist nur durch Addition von Halogen möglich. Durch Einwirkung von Brom auf die Lösung des ersteren in indifferenten Lösungsmitteln entsteht unter intermediärer Bildung eines unbeständigen Dibromids nach der Gleichung



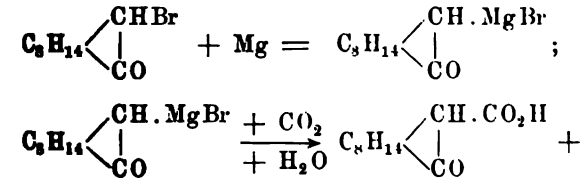
α-Bromcampher-α-aldehyd oder **Bromformylcampher** hl und Aschan[1]). Er bildet glasglänzende, quadratische Blättchen Schmelzp 42 bis 44°. Von Alkalien wird er leicht in Bromcampher Formiat gespalten. Magnesium und Wasser reduzieren den Aldehyd Oxymethylencampher (Brühl[2]). Die Bildung des Bromcampher-hyds, welches nach Brühl auch durch Einwirkung der berechneten ge Brom auf die Lösung des Oxymethylencamphers in der genau derlichen Menge Alkali entsteht, ermöglicht die Umwandlung der stoffhaltigen Seitengruppe des Oxymethylencamphers aus der Enol- in die Ketoform.

α-Jodcampher-α-aldehyd oder **Jodformylcampher**, $C_8H_{14}JO.CHO$, welcher der Bromverbindung ähnlich aus Natrium-methylencampher und Jod entsteht (Brühl[3]), bildet gelblich weiße, sende Blättchen, die bei 67 bis 68° schmelzen. Von alkoholischem wird er zu α-Jodcampher, von Jod und Alkali in αα'-Dijodcampher 69) verwandelt.

Dem nicht existenzfähigen Campher-α-aldehyd entspricht die **Camphocarbonsäure**, $C_{10}H_{15}O.CO_2H$, welche zuerst von bigny[4]) durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf eine Lösung Camphernatrium in heißem Toluol erhalten wurde:

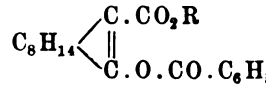
$$C_{10}H_{15}ONa + CO_2 = C_{10}H_{15}O.CO_2Na.$$

nalogerWeise entsteht sie auch aus Dibromcampher mit Natrium Kohlensäure[5]). In besserer Ausbeute und reiner resultiert sie, en Borneol, nach Brühl[6]) bei der gleichzeitigen Einwirkung von rium (in Drahtform) und trockenem Kohlendioxyd auf eine ätherische ung von Campher. Ferner erhielt Haller[7]) die Camphocarbonsäure h Verseifen ihres unten beschriebenen Nitriles, des Cyancamphers, in der letzten Zeit haben Zelinsky[8]), Brühl[9]) und S. Malm-n[10]) ihre Synthese mittels der Grignardschen Reaktion aus Brom-pher durchgeführt:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 2401 (1894). — [2]) Ibid. 36, 4286 ; 37, 759, 2160 (1904). — [3]) Ibid. 37, 2163 (1904). — [4]) Ann. chim. [4] 19, 221 (1870). — [5]) Kachler und Spitzer, Monatsh. f. Chem. 2, 881). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 3384 (1891). — [7]) Compt. 102, 1477 (1886); vgl. Minguin, ibid. 112, 1369 (1891). — [8]) Ber. d. h. chem. Ges. 36, 208 (1903). — [9]) Ibid. 36, 668 (1903). — [10]) Ibid. 22 (1903).

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf di
in Methyl- und Äthylalkohol entstehen die Ester ders
ester, $C_{11}H_{15}O_3 . CH_3$, siedet unter 15 mm Druck
Der Äthylester, $C_{11}H_{15}O_3 . C_2H_5$, ist eine dicke,
bei 167° siedende Flüssigkeit. Mit Natriumäthy
Acylhalogenen lassen sich Alkyle bzw. Acyle in se
(Brühl). Die Alkylcamphocarbonsäureester lasse
Verseifung von alkylierten Cyancamphern darstell
Acyle treten in die enolisierte Campherketogruppe
in die α-Stellung zum Carboxyl ein, so daß z. E
die Konstitution

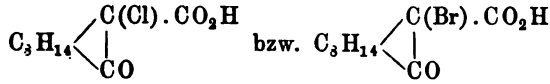


besitzt[4]). Die α-alkylierten Camphocarbonsäuree
gefunden hat, äußerst schwer verseifbar.

Nach Minguin[5]) entstehen bei der Alkyli
carbonsäuremethylesters mit Methyl- und Äthyljodi
methylierte und äthylierte Ester, von denen
Verbindungen, Schmelzp. 85 (Methyl) bzw. 60
das zweite Paar flüssig auftritt und ein höhere
aufweist.

Weitere Camphocarbonsäureester haben auße
de Bollemont[6]) dargestellt.

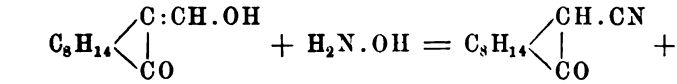
Die α-ständigen Wasserstoffatome der Camph
leicht von Chlor und Brom ersetzt. Die Chl
säure[7]) und Bromcamphocarbonsäure[8]):



schmelzen bei 93 bis 94° bzw. 112 bis 113° unter Bildung von Chlor- bzw. Bromcampher.

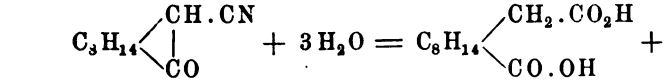
Ester dieser Säuren sowie der α-Jodcamphocarbonsäure sind von Brühl[1]) dargestellt worden. (Über α-Oxycamphocarbonsäure siehe unten.)

Das Nitril der Camphocarbonsäure, $C_{10}H_{15}(CN)O$, oder der α-Cyancampher wurde von Haller[2]) durch Einwirkung von Cyan bzw. Chlorcyan auf Natriumcampher, sowie von Bishop, Claisen und Sinclair[3]) bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Natriumoxymethylencampher erhalten:



Cyancampher bildet rechtwinklige, bei 127 bis 128° schmelzende Prismen. Mit Natron- und Kalilauge entstehen beständige Natrium- und Kaliumverbindungen, $C_{10}H_{14}Na(CN)O$ und $C_{10}H_{14}K(CN)O$, aus denen vermittelst Alkyljodiden substituierte Cyancampher erhalten werden. Der Cyancampher sowie seine Alkylprodukte lassen sich leicht zu Camphocarbonsäuren bzw. Alkylcamphocarbonsäuren verseifen, und da letztere leicht Kohlendioxyd abspalten, gründet sich hierauf die Methode von Minguin[4]) zur Darstellung von Alkylcampher.

Durch Kochen mit starkem Alkali wird Cyancampher zu Homocamphersäure aufgespalten (Haller[5]):

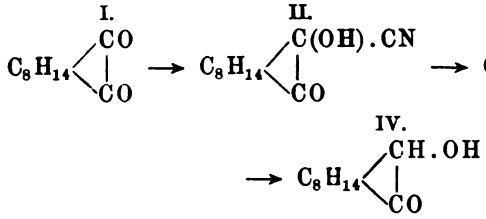


Auch Chlor und Brom treten leicht im Cyancampher ein, und zwar nach Lapworth[6]) bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit- bzw. Natriumhypobromitlösung auf eine Lösung von Cyancampher in Natronlauge. Der Chlorcyancampher, $C_{10}H_{14}Cl(CN)O$, und Bromcyancampher, $C_{10}H_{14}Br(CN)O$, schmelzen bei 98 bis 100° bzw. 74 bis 75°.

Campherchinon (I.) nimmt bei — 10° ein Molekül Cyanwasserstoff auf, unter Bildung von α-Oxycyancampher (II.), eine farblose, wahrscheinlich aus mehreren Stereomeren bestehende Masse, woraus

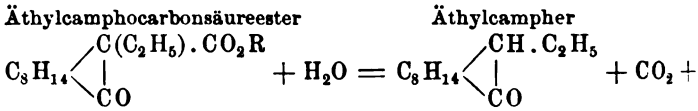
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 4117 (1902); **36**, 1722 (1903). — [2]) Compt. rend. **87**, 843 (1878); **102**, 1477 (1886); **109**, 68, 112 (1889). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **281**, 350 (1894). — [4]) Compt. rend. **112**, 1369 (1891); vgl. Haller, ibid. **113**, 55 (1891); **115**, 97 (1892); **136**, 788 (1903). — [5]) Dissert. Nancy 1879. — [6]) Chem. Centralbl. **1900**, II, 96; Journ. Chem. Soc. **77**, 1053 (1900).

eine reine Verbindung vom Schmelzp. 197 bis 198° isoliert konnte. Diese gibt beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure die α-Oxycamphocarbonsäure (III.), welche bei 207° b schmilzt; gleichzeitig entsteht α-Oxycampher (IV.) (Lapwort Chapman[1]):



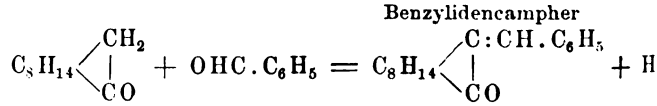
4. Höhere Alkyl- bzw. Alkylidencampher.

Zur Darstellung der Alkylcampher eignet sich die Meth Minguin (S. 985), bei welcher man von Cyancampher ausgel entstehen ferner durch Verseifung der nach Brühl (S. 984) darg Alkylcamphocarbonsäurester mit alkoholischem Kali bei 180 bis



Durch Bromieren im Rohr geht der Äthylcampher, zuerst von Baubigny[3]) durch Einwirkung von Äthyljodid auf C natrium erhalten wurde, und der nach Brühl[4]) ein schwa Campher riechendes, bei 131 bis 136° unter 42 mm Druck s Öl darstellt, in den Äthylbromcampher über, aus welchem alkoholischem Kali Äthylidencampher entsteht, welcher bei 115° (Druck 10 mm) siedet.

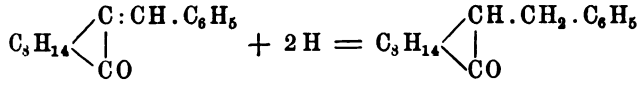
Alkylidencampher, welche die Gruppe =CH.R er worin R ein Aryl bedeutet, sind von Haller und seinen Sch durch Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Natrium oder auf Campher in Gegenwart von Natriumäthylat bzw. bornylat dargestellt worden, z. B.:



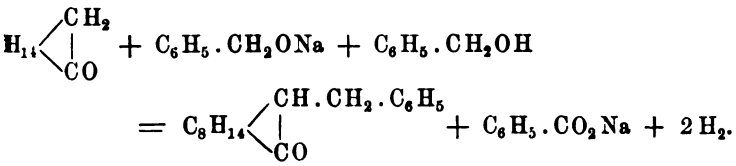
---

[1]) Journ. Chem. Soc. **79**, 377 (1901). — [2]) Vgl. Minguin, Com **137**, 1067 (1903); **138**, 577 (1904). — [3]) Ann. chim. phys. [4] **19**, 22 — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3381 (1891). — [5]) Compt. re 22 (1891); **128**, 1270 (1899); **130**, 688 (1900); Haller und Müll **128**, 1370 (1899); **129**, 1005 (1900); Haller und Minguin, ibid. (1903); Minguin, ibid. **128**, 1335 (1899); **136**, 751 (1903); **138**, 57

nd gut kristallisierte Verbindungen, welche ein hohes Drehungs-
gen (vgl. S. 292) besitzen.
Durch Reduktion werden sie in die entsprechenden Arylalkyl-
her verwandelt:

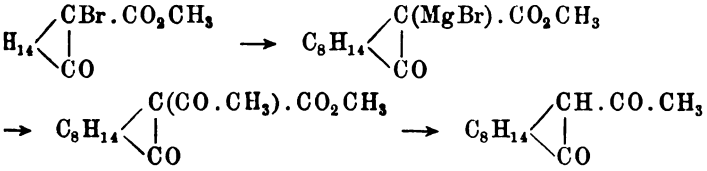


ere entstehen auch bei der Einwirkung der Natriumverbindungen
romatischen Alkohole auf Campher (Haller[1]), z. B.:

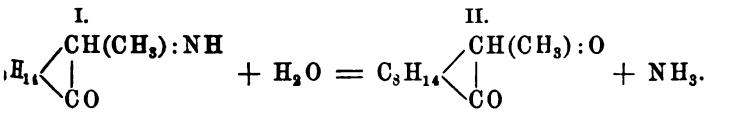


5. Acylcampher und Derivate.

Homologen des Oxymethylencamphers bzw. Formylcamphers sind
ten worden von Signe Malmgren[2]) nach der Grignardschen
tion durch Einwirkung von Aldehyden, von Estern sowie von
iden und Anhydriden einbasischer Säuren der Fett- und Benzol-
auf Magnesiumbromcampher (vgl. S. 97), ferner von Brühl[3]) durch
irkung von Acylhalogenverbindungen auf die Einwirkungsprodukte
Magnesium auf Chlor- oder Bromcamphocarbonsäureester, z. B.:



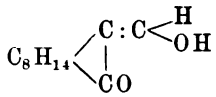
Eine weitere Methode, die ebenfalls zur Bildung von Acylcampher
, ist von Forster und Judd[4]) entdeckt worden. Durch Ein-
ung von Magnesiummethyljodid auf α-Cyancampher entsteht das
tylcampherimin (I.), welches bei 126° schmilzt und mit alkoho-
er Ferrichloridlösung intensive Blaufärbung gibt. Es ist gegen
lien indifferent, wird aber von Säuren quantitativ in Ammoniak
Acetylcampher (II.) gespalten:



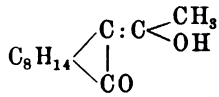
[1]) Compt. rend. **112**, 1490 (1891). — [2]) Dissertation. Helsingfors 1904; d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2627, 2633, 2640, 2641 (1903). — [3]) Ibid. 36, (1903); **37**, 746 (1904). — [4]) Chem. Centralbl. **1905**, I, 1468).

Wie das einfachste Glied der Reihe, (zeigen die Acylcampher saure Eigenschafte höheren Homologen successive abnehmen (Br rötet noch Lackmuspapier momentan, ist in Natronlauge glatt löslich und läßt sich aus mittels normaler Natronlauge gut ausziehen. verändert aber den violetten Ton der Lackm wird aus der ätherischen Lösung erst mit lauge vollständig ausgezogen. Die Extraktic aus seiner Lösung in Äther ist sogar mit 50pro Da sämtliche Acylcampher Kaliumpermangar entfärben und Kupfersalze bilden, so hat B daß sie, wie der Oxymethylencampher, sämtlicl konstitution besitzen, also **Oxyalkylidenver**

Oxymethylencampher



Acetylcampher

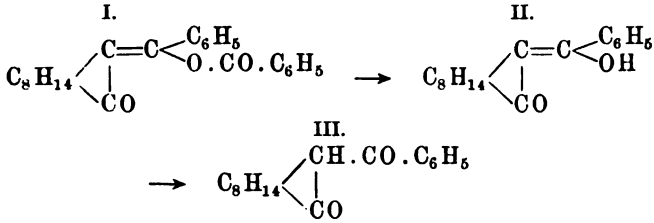


Diese Konstitution wurde durch die Untersuch Dispersion bestätigt [1]).

Die Siedepunkte und spezifischen Gewicht sämtlich flüssig sind und von Ferrichlorid rot gehen aus der folgenden Tabelle hervor, welch Konstanten des Oxymethylencamphers enthält

	Siedepu Grad

Während die Acylcampher mit aliphatischen Säureresten nur in Enolform erscheinen, ist der aus Benzoësäure sich herleitende **Benzoylcampher**, $C_{10}H_{15}(CO.C_6H_5)O$, sowohl als Enol-, wie als Ketoform beständig (Forster[1]). Erstere entsteht, in Form ihres bei 89° schmelzenden Benzoylderivates (I.), bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumcampher in Toluollösung und wird daraus durch Verseifen erhalten:

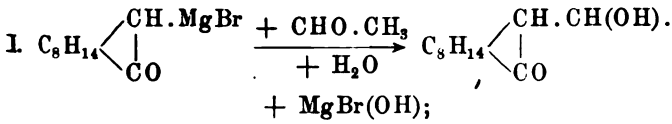


Enolform (II.) kristallisiert aus Alkohol in Oktaëdern vom Schmelzp. 89°, reagiert in Alkohol sofort mit Ferrichlorid unter Purpurfärbung und gibt Metallsalze. Beim Stehen ihrer Lösungen in organischen Medien, schneller durch Belichtung sowie durch Zufügen von Pyridin, geht sie in die

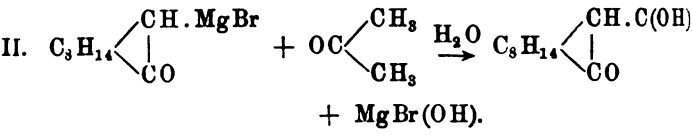
Ketoform des Benzoylcamphers (Formel III. oben) über. Dieselbe Umwandlung findet auch durch konzentrierte Schwefelsäure oder beim Kochen mit Ameisensäure statt; die letztere Reaktion eignet sich für die Darstellung am besten. Die alkoholische Lösung des Körpers ist zunächst gegen Ferrichlorid indifferent, reagiert aber damit allmählich unter Violettfärbung. Beim Schmelzen geht die Ketoform in die Enolform über.

Benzoylcampher ist ferner von S. Malmgren[2]) durch Einwirkung von Benzaldehyd, Benzoësäureester, Benzoylchlorid sowie Benzoësäureanhydrid auf das Einwirkungsprodukt von Magnesium auf Bromcampher in Äther erhalten worden.

Durch Einwirkung von Aldehyden sowie Ketonen auf das Einwirkungsprodukt von Magnesium auf die ätherische Lösung des Bromcamphers hat S. Malmgren ferner sekundäre und tertiäre Alkohole erhalten, die sich von den α-Homologen des Camphers ableiten, z. B.:



[1]) Journ. Chem. Soc. **79**, 987 (1901); **81**, 160, 406 (1902); **83**, 98 (1903); Forster und Jenkinson, Chem. Centralbl. **1902**, II, 52. — Dissertation. Helsingfors (1903); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2629 ff. (1903).

II. 

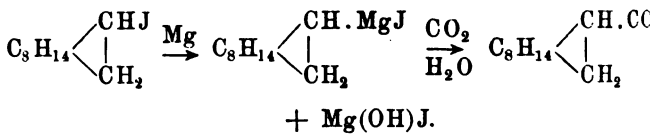
+ $MgBr(OH)$.

Nach Reaktion I. entstehen, wie oben erwähnt, nebenb
campher. Die erhaltenen Alkohole sind zur Wasserabspaltung
wobei Campherderivate mit ungesättigten Seitenketten gebildet

e) Camphancarbonsäure.

Die bisher beschriebenen homologen Verbindungen der C
gruppe sind zugleich 3-Ketoderivate des Camphans, $C_{10}H_1$
diesem Stammkohlenwassersoff leitet sich direkt ab nur die

Camphancarbonsäure-2, $C_{10}H_{17}.CO_2H$, welche von Zel
durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Magnesiumverbind
Jod-2-camphans (Bornyljodids) erhalten wurde:



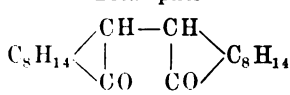
+ $Mg(OH)J$.

Die Säure bildet aus Methylalkohol enthaltendem Wasser Krist
bei 69 bis 71° schmelzen.

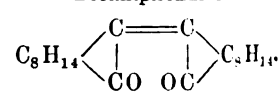
f) Dicamphanderivate.

Dicampher, $(C_{10}H_{15}O)_2$ und Dicamphendion, $(C_{10}H_{14}$
stehen gleichzeitig bei der Einwirkung von Natrium (Oddo
Magnesium (Malmgren[3]) auf eine erhitzte Lösung von Brom
in Toluol und besitzen nach dem erstgenannten die Konstitutio

Dicampher



Dicamphendion



Dicampher ist farblos und schmilzt bei 165 bis 166°, Dicamp
kristallisiert dagegen in gelben Kristallen, welche bei 192 b
schmelzen. Während diese Verbindungen die Verkettung der

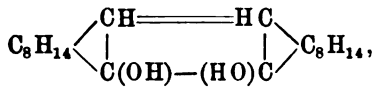
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 4418 (1902). — [2]) Gazz. chi
23, II, 321 (1893); **27**, I, 149; II, 117 (1897); Chem. Centralbl. **1898**.
1905, I, 1148; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1569 (1904); vgl.
Bull. soc. chim. **23**, 230 (1875); Schiff, Gazz. chim. Ital. **10**, 332 (1
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2608 (1903).

npherreste in der Stellung 3 des Camphanmoleküls (vgl. S. 947) ent-ten, ist sie in dem

d-Campherpinakon, $C_{10}H_{16}(OH).C_{10}H_{16}(OH)$ in der Stellung 2 handen. Dieser Körper entsteht, wie Beckmann und Königs ichzeitig fanden[1]), neben Borneol, bei der Einwirkung von Natrium die feuchte ätherische Lösung des Camphers. Es bildet aus Alkohol blose, tetraëderähnliche Kristalle, welche bei 157 bis 158° schmelzen l das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -27°\,2'$ zeigen. Aus l-Campher d in ähnlicher Art das l-Campherpinakon erhalten, welches bis auf entgegengesetzte Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +26°\,31'$, mit der Verbindung völlig übereinstimmt:

Als Dicampherpinakon, $C_{20}H_{32}O_2$, von der Konstitution

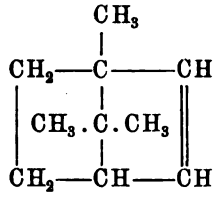


rde ein Körper angesprochen, den S. Malmgren[2]) bei der Ein-kung von Alkyljodiden auf α-Brommagnesiumcampher in Äther-ung erhielt. Er kristallisiert aus 70proz. Alkohol in langen Nadeln n Schmelzp. 151° und ist farblos.

g) Ungesättigte Verbindungen der Camphergruppe.

Außer dem früher erwähnten Camphenon (S. 977) sei hier vor em erwähnt der entsprechende Kohlenwasserstoff

Bornylen, $C_{10}H_{16}$, welcher aus den im theoretischen Teil (S. 159) gegebenen Gründen sicher zur Camphergruppe gehört und die nstitution



mitzt. Den Körper hat wahrscheinlich zuerst Spitzer[3]) unter den nden gehabt, welcher durch Behandlung von Campherdichlorid mit trium ein Camphen erhielt, dessen niedriger siedende Anteile einen en Kohlenwasserstoff enthielten, der erst bei 83° schmolz. Wagner d Brickner[4]) stellten es in reinem Zustande durch Einwirkung von

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 912 (1889); **27**, 2348 (1894); Ann. Chem. arm. **292**, 1 (1896). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2625 (1903). — nn. Chem. Pharm. **197**, 129 (1879). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1 (1900).

konzentrierter alkoholischer Kalilauge auf Bornyljodid bei 170° d
Ferner entsteht Bornylen und zwar in reinem Zustande bei der Z
setzung des Bornylxanthogenats in der Hitze (Tschugaeff[1]).

In einer späteren Arbeit[2]) hat der letztgenannte Forscher
Bildungs- und Reindarstellungsbedingungen des d-Bornylens und se
optischen Isomeren, des l-Bornylens, $C_{10}H_{16}$, näher festgestellt.

Zur Darstellung des l-Bornylens geht man von dem Gemisch
d-Borneols mit dem Isoborneol aus, welches bei der Reduktion
Campher entsteht, verwandelt es durch Einwirkung von Natrium
die Lösung in Xylol in die entsprechenden Natriumverbindungen,
sie mit Schwefelkohlenstoff in die xanthogensauren Natriumsalze
welche mit Methylsulfat Bornyl- bzw. Isobornylxanthogensäurem
ester liefern:

d-Borneol bzw. Isoborneol		Natriumbornylat bzw. -isobornylat		Bornyl- bzw. Isobornyl xanthogensaures Natri
$C_{10}H_{17}.OH$	$\longrightarrow$	$C_{10}H_{17}.ONa$	$\longrightarrow$	$C_{10}H_{17}.O.CS.SN$

$$\longrightarrow \underset{\text{Bornyl- bzw. Isobornyl-xanthogensaures Methyl}}{C_{10}H_{17}.O.CS.SCH_3}$$

Beim Destillieren mit Wasserdampf zerfällt der Methylester der Iso
xanthogensäure, wogegen der rechtsdrehende d-Bornylxanth
säuremethylester, welcher bei 56 bis 57° schmilzt ($[\alpha]_D = +$
unverändert bleibt und erst mit alkoholischem Kali zu d-Borne
seift wird (S. 957). Wird dieser Ester auf 220 bis 230° erh
zerfällt er in der gewöhnlichen Weise (S. 395) und liefert l-Bor
welches bei 103° schmilzt, bei 149 bis 150° siedet und die I
$[\alpha]_D = -12.61$ in Toluol ($c = 20{,}22$) zeigt.

Von l-Borneol ausgehend entsteht in ähnlicher Weise der l-B
xanthogensäuremethylester, $C_{10}H_{17}.O.CS.SCH_3$, vom S
punkt 56 bis 57° ($[\alpha]_D = -33{,}69$), welcher beim Erhitzen a
bis 230° d-Bornylen, $C_{10}H_{16}$, liefert. Der reine Kohlenwas
schmilzt bei 103 bis 104°, siedet unter 745 mm Druck bei 14
besitzt die Drehung $[\alpha]_D = +13{,}77$ in Toluollösung ($c = 1$
Er wird von Kaliumpermanganat in der Kälte sofort angegriffen
Bildung von d-Camphersäure. Bei dem Übergang der Borneole
Bornylene erleidet also die Drehungsrichtung eine Umkehrung.

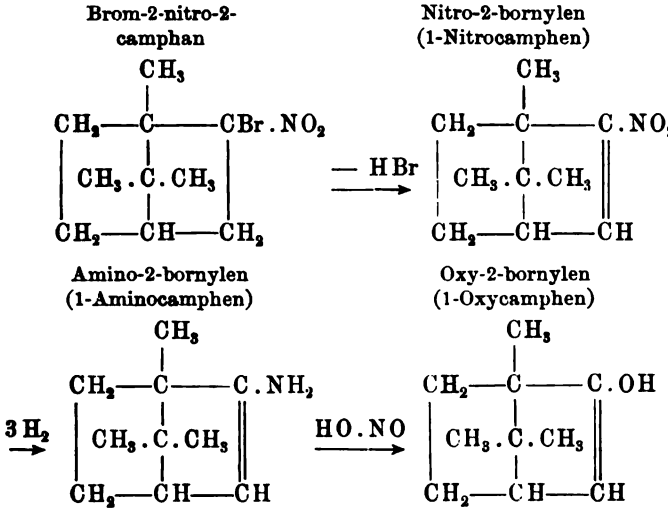
Die Bornylene sind ungemein flüchtige, klebrige Körper,
leicht sublimieren. Von den isomeren Camphenen unterscheiden
sich dadurch, daß sie mit Eisessig und konzentrierter Schwefe
keine Bornylacetate liefern.

---

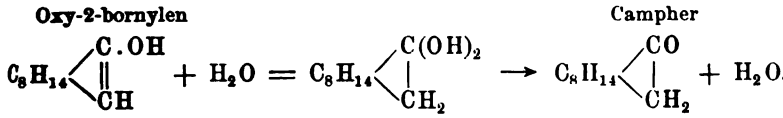
[1]) Chem.-Ztg. **24**, 519 (1900); Journ. russ. phys.-chem. Ges. 3
(1903); vgl. Wagner und Brickner, ibid. **35**, 534 (1903); vgl.
Kondakow, Journ. prakt. Chem. [2] **67**, 280, 573 (1903). — [2]) Jou
phys.-chem. Ges. **36**, 988 (1904); Chem. Centralbl. **1905**, I, 94.

Ein Derivat des Bornylens stellt vielleicht das bei 198 bis 200° siedende **Chlorcamphen**, $C_{10}H_{15}Cl$, dar, welches als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher, wohl als Spaltungsprodukt des primär gebildeten Campherdichlorids (Dichlor-2-2-camphans, S. 950[1]), sowie durch Erhitzen dieses Dichlorcamphans mit Anilin oder Chinolin[2]) entsteht. Doch ist seine Konstitution sowie die des bei 198 bis 200° siedenden Äthylcamphens, $C_{10}H_{15}.C_2H_5$, bzw. des Isobutylcamphens, $C_{10}H_{15}.C_4H_9$, vom Siedep. 228 bis 229°, welche nach Spitzer[3]) durch Einwirkung von Natrium auf die Mischungen von Camphendichlorid und Äthyl- bzw. Isobutyljodid entstehen, nicht festgestellt; auch letztere könnten sich von Bornylen ableiten.

Abkömmlinge des Bornylens sind dagegen ziemlich sicher die folgenden Verbindungen, welche Forster[4]), vom Brom-2-nitro-2-camphan (S. 951) ausgehend, dargestellt hat, obwohl er ihre (in den Klammern angeführten) Namen vom Camphen herleitete:

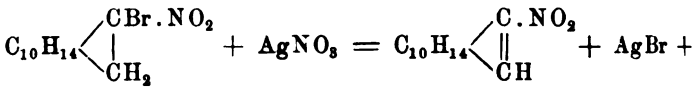


Die Beziehungen zum Bornylen gehen daraus hervor, daß Oxy-2-bornylen, daß letzte Glied der Reihe, durch Mineralsäuren in den gewöhnlichen Campher übergeführt wird:



[1]) **Pfaundler**, Ann. Chem. Pharm. **115**, 29 (1860). — [2]) **Marsh** und **Gardner**, Chem. Centralbl. **1894**, I, 1034; vgl. ibid. **1897**, I, 98. — [3]) **Monatsh. f. Chem. 1**, 319 (1880). — [4]) Journ. Chem. Soc. **79**, 664 (1901); **85**, 325 (1904).

Nitro-2-bornylen, $C_{10}H_{15}.NO_2$, entsteht durch Einw einer alkoholischen Silbernitratlösung auf Brom-2-nitro-2-campl

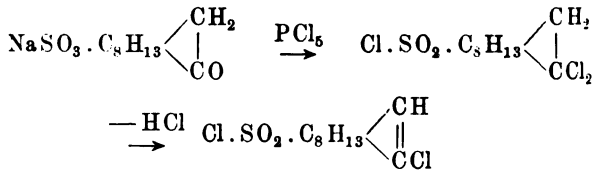


Es kristallisiert aus Alkohol in gestreiften Prismen, we 56° schmelzen. Das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt in + 112,0, in Benzol + 137,5. Es nimmt Halogen bzw. Haloge stoffsäuren unter Addition auf, wobei gesättigte Derivate des C (S. 952) entstehen.

Amino-2-bornylen, $C_{10}H_{15}.NH_2$, aus dem Nitroborny Zinkstaub und Essigsäure gewonnen, ist eine feste Base vom punkt 46° und dem Siedep. 191 bis 192°. $[\alpha]_D = + 59{,}7°$ in Die Base bildet wohl charakterisierte Salze. Die Benzoylverb $C_{10}H_{15}.NH.CO.C_6H_5$, schmilzt bei 157° und entfärbt Bro Phenylharnstoff, $C_{10}H_{15}.NH.CO.NHC_6H_5$, zeigt den punkt 213°.

Oxy-2-bornylen, $C_{10}H_{15}.OH$, welches also die tau Enolform des Camphers darstellen würde (siehe oben), w Erhitzen einer Lösung von Amino-2-bornylensulfat mit Kali erhalten. Es bildet lange Nadeln, welche bei 74° schmelzen 212° (Druck 750 mm) sieden. Seine absolut-alkoholische Lösu nach rechts mit $[\alpha]_D = + 34{,}1$. Oxybornylen ist gegen Alk different, wird aber, wie schon erwähnt, durch Mineralsäuren zu lichem Campher ketisiert (Forster).

Von Bornylen leiten sich wahrscheinlich auch die α-β-Chlorcamphensulfonsäure, $C_{10}H_{14}Cl.SO_3H$. ab, deren in den öligen Nebenprodukten vorhanden sind, welche mittels P pentachlorid auf die durch Einwirkung von rauchender Schw auf Campher gebildete Camphersulfonsäure entstehen. Lapwo Kipping[1]) erklären ihre Bildung durch die Übergänge:



α-Chlorcamphensulfonchlorid, $C_{10}H_{14}Cl.SO_2Cl$, kris dimorph in triklinen Prismen (Schmelzp. 83 bis 84°) bzw. ort bischen Tafeln (Schmelzp. 87 bis 88°). Das entsprechende $C_{10}H_{14}Cl.SO_2.NH_2$, schmilzt bei 161 bis 162°, die freie α-

[1]) Journ. Chem. Soc. 69, 1547 (1896).

›hensulfonsäure, $C_{10}H_{14}Cl.SO_3H$, zersetzt sich bei 264 5°.

-Chlorcamphensulfonchlorid schmilzt bei 77 bis 78°, das bei 156 bis 157°, die freie β-Chlorcamphensulfonsäure bis 79°. Beim Eindunsten ihrer Lösung in Salzsäure wird das bei 184° schmelzende Sulfolakton, $C_{10}H_{15}Cl.SO_2.O$, ver-lt.

Beim Erhitzen geht das α-Chlorcamphensulfonchlorid unter Ab-ron Schwefeldioxyd:

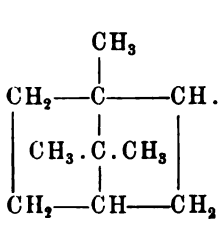
$$C_{10}H_{14}Cl.SO_2Cl = C_{10}H_{14}Cl_2 + SO_2$$

s α-Dichlorcamphen über, einen beständigen, unzersetzt erbaren Körper vom Schmelzp. 72 bis 73°.

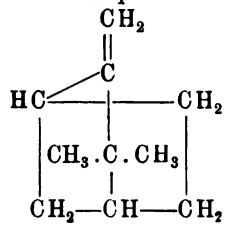
2. Die Gruppe des Camphens.

Wie im theoretischen Teile ausführlich auseinandergesetzt wurde, Konstitution des Camphens nicht sicher festgestellt. Wenn dieser den folgenden von Wagner angenommenen, unter Umlagerung sprünglichen Campherskelettes resultierenden molekularen Bau (S. 154):

Borneol

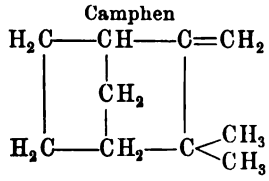


Camphen



nders geschrieben

Camphen



rde sich Camphen (vgl. auch unten S. 996), wie der Campher. lem Bicyklo-[1, 2, 2]-heptan ableiten und daher Methylen-2-ıyl-3, 3-bicyklo-[1, 2, 2]-heptan darstellen. Da diese Auffassung lem jetzigen Standpunkte unserer Kenntnisse die wahrscheinlichste › legen wir sie der folgenden Besprechung der Camphengruppe nde.

Camphen, $C_{10}H_{16}$, entsteht, wie zum Teil schon früher (S. 11 ff. 147 ff.) auseinander gesetzt wurde, durch Erhitzen von Bornyl-d bzw. -bromid (Pinenhydrochlorid bzw. -hydrobromid), mit trockner

Seife oder Natriumstearat bzw. Natriu
(Berthelot[1]), mit alkoholischem Kali auf
acetat und Eisessig auf 200° (Wallach[2]
Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösur
Ferner wurde Camphen erhalten bei der
Schwefelsäure auf Pinen (Armstrong u
des aus Borneol dargestellten Bornylch
mit viel Wasser unter Zusatz von Kalilau
beim Erhitzen von Bornylchlorid (Camphe
von Borneol mit Kaliumbisulfat auf 200
von Isoborneol mit Benzol und Chlorzinl
hols mit verdünnter Schwefelsäure am a
und Wahlbaum[3]), sowie nach Wallac
Bornylamin oder seine Formylverbindun
200 bis 210° erhitzt wird.

Nach Konowalow[10]) stellt man C
Erhitzen von Borneol mit verdünnter S
ständigem Rühren auf 60 bis 100° währ

Je nach der Drehungsrichtung d
hydrochlorid, Camphenhydrochlorid, Bo
in einer rechtsdrehenden, d-Camphe
Modifikation, l-Camphen, auf. Nur Aus
von Pinenhydrochlorid mit benzoësaurem
wasserstoff inaktiv als r-Camphen.

Über das Camphen, welches aus I
ausführliche Untersuchung von Moych
woraus hervorgeht, daß es aus wenigste
wasserstoffen der Formel $C_{10}H_{16}$ besteht,

1. Camphen, welches bei der Oxyd
Camphenylsäure (S. 1005) und Campheni

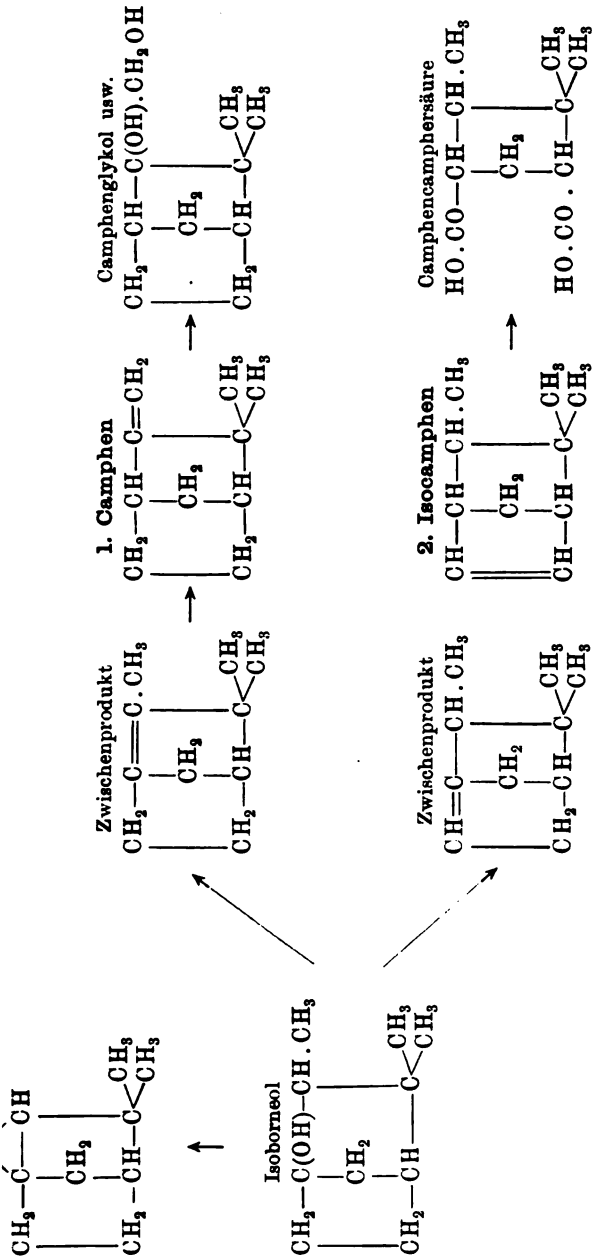
2. Camphen (Isocamphen), aus w
(S. 155) entsteht.

3. Cyklen mit dem Schmelzp. 68
und 933), welches gesättigt ist und d
bekannt sind.

Nur dem Camphen 1. kommt nach
eingangs erläuterte Wagnersche Forme
Kohlenwasserstoffe haben Moycho und

[1]) Compt. rend. 55, 496 (1862). —
(1875). — [3]) Ann. Chem. Pharm. 230, 233
(1888); 252, 140 (1889); 269, 349 (1892);
1553 (1891); 25, 916 (1892). — [4]) Ibid. 25,
1753 (1879). — [6]) Ann. Chem. Pharm. 197,
239 (1885). — [8]) Journ. prakt. Chem. [2] 4
Pharm. 269, 349 (1892). — [10]) Journ. russ.
— [11]) Ann. Chem. Pharm. 340, 17, 40 (190

len Schema ersichtliche Konstitution vorgeschlagen, die aus einer von ihnen vorgeschlagenen Formel für Isoborneol hergeleitet ı ist:



Nachdem Bertram und Wahlbaum[1]) gefunden hatten, d Camphen, im Gegensatz zu den meisten anderen Terpenen, beim E wärmen mit Eisessig und Schwefelsäure hydratisiert und dabei in d Acetat des Isoborneols (S. 957) sehr leicht übergeht, gelang es, d Kohlenwasserstoff als Naturprodukt in einigen ätherischen Ölen nac zuweisen. Golubow[2]) hatte zwar schon früher gefunden, daß das von *Pinus Sibirica* einen festen, bei 30° schmelzenden und bei 16 siedenden Kohlenwasserstoff enthält, aber erst die genannten Forsch konnten sicher feststellen, daß dieser aus unreinem Camphen besteht In der rechtsdrehenden Form kommt es im Ingwer- und Spikö, al l-Camphen im Citronellaöl, im Kessoöl und Baldrianöl vor. Ferner ist Camphen im Rosmarin- und Campheröl, im französischen und amerika nischen Terpentin aufgefunden worden. Der Nachweis des Camphen in Gegenwart von viel Pinen gelingt nur mit Schwierigkeit, weil auch letzteres durch Eisessig und Schwefelsäure, und zwar zu Terpineol hyd dessen Ester hydratisiert wird, was die Identifizierung des aus Campher resultierenden Isoborneols verhindert.

Um Camphen in einem ätherischen Öle nachzuweisen, erwärmt man nach Bertram und Wahlbaum 100 Tle. der Camphenfraktion mit 250 Tln. Eisessig und 10 Tln. Schwefelsäure von 50 Proz. unter häufigem Umschütteln während 2 bis 3 Stunden auf 50 bis 60°. Das zunächst in zwei Schichten getrennte Gemisch wird schließlich homogen und nimmt schwach rötliche Färbung an. Man scheidet nachher das gebildete Acetat durch Wasser ab und verseift es nach häufigem Waschen durch Erwärmen mit einer Auflösung von 50 g Kalihydrat in 250 Alkohol. Nach Entfernung des Alkohols wird das Isoborneol durch Wasser als krümelige Masse ausgefällt und aus Petroläther umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des Isoborneols, dessen Bestimmung wegen der großen Flüchtigkeit dieses Körpers in zugeschmolzener Kapillare vorgenommen werden muß, liegt bei 212°, der der leicht darzustellenden und zur Identifizierung geeigneten Bromalverbindung bei 71 bis 72

Die Camphene verschiedenen Ursprungs, welche Terecampher genannt werden, wenn sie aus Terpentinöl herstammen, Borneocamphene aber, wenn sie von Borneol ausgehend dargestellt sind, zeigen in ihren Eigenschaften geringe Abweichungen, sogar in der Verbrennungswärme[3]), wie aus den folgenden von Brühl mitgeteilten Zahlen hervorgeht (siehe nebenstehende Tabelle):

Diese Abweichungen beruhen wahrscheinlich auf kleineren Verunreinigungen. Zurzeit werden die Camphene verschiedenen Ursprungs als struktur-identisch gehalten (vgl. auch oben).

Das Drehungsvermögen variiert je nach dem Ausgangsmaterial und der Höhe bzw. Dauer der Einwirkungstemperatur ganz beträch

---

[1]) Loc. cit. — [2]) Chem. Centralbl. 1888, 1622. — [3]) Stohmann. J. d. deutsch. chem. Ges. 25, 170 (1892).

	Schmelzpunkt Grad	Äußere Eigenschaften	Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck Kalorien	Spezifisches Gewicht	Siedepunkt Grad
Terecamphen .	51—52	erstarrt glasig	1466,7	0,84224 ($^{5}_{4}$)	158,5—159,5
Bornecamphen	53,5—54	kristallin.	1470,3	0,83818 ($^{58,6}_{4}$)	159—160 [1])

lich. Bouchardat und Lafont [2]) erhielten beim Erhitzen von linksdrehendem Pinenhydrochlorid mit alkoholischer Kaliumacetatlösung Kohlenwasserstoffe, deren spezifische Drehung zwischen $-80^{0}\,37'$ und $-30^{0}\,30'$ lag. Ein von Schindelmeiser aus der Terpenfraktion von *Pinus Sibirica* durch Ausfrieren gewonnenes Camphen, welches bei 40° schmolz und bei 159 bis 160° siedete, zeigte die Konstante $[\alpha]_D = -94{,}61$ [3]).

Camphen ist gegen umlagernde Agenzien ziemlich resistent und geht nicht in andere Terpene über. Erst bei höherer Temperatur und durch stark wirkende Agenzien, wie Chlorzink, konzentrierte Schwefelsäure usw., wird es verändert, erleidet aber tiefer greifende Umsetzungen. Geeignete Oxydationsmittel (Chromsäure, Platinschwarz) führen es in Campher über (S. 961), wobei eine Umlagerung seines Kernes anzunehmen ist. Kaliumpermanganat führt es in mehrere unten zu beschreibende Produkte über; zunächst entsteht Camphenglykol, welcher bei weiterer Oxydation Camphenylsäure und Camphenilon liefert (vgl. S. 153). Nebenbei entstehen, wie Wagner ferner zeigte, Carboxyapocamphersäure (die Camphoylsäure von Marsh und Gardner) und Camphencamphersäure, deren Bildung früher S. 165 formuliert worden ist (vgl. auch S. 997). Salpetersäure bildet, neben wenig Camphenilon, ebenfalls Carboxyapocamphersäure. Über das Schicksal des Camphens im Tierkörper teilen Fromm, Hildebrandt und Clemens [4]) mit, daß es sich zunächst zu Camphenglykol oxydiert, welcher mit Glukuronsäure gepaart den Körper verläßt. Wird diese Verbindung hydrolysiert, so entsteht unter Umlagerung Camphenilanaldehyd (S. 1004).

Durch Einwirkung von Brom (s. auch unten) entsteht als erstes Glied ein Substitutionsprodukt, das bei 228° siedende Bromcamphen, $C_{10}H_{15}Br$ [5]). Am besten wird es in Chloroformlösung bereitet, und das

[1]) Betram u. Wahlbaum, Journ. prakt. Chem. [2] 49, 8 (1894). — [2]) Compt. rend. 104, 694 (1887). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 75 (1903); Chem. Centralbl. 1903, I, 835. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 579 (1901); 37, 189 (1903). — [5]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 230, 235 (1885); Jünger und Klages, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 544 (1896); Marsh, Chem. Centralbl. 1899, I, 790; Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 3424 (1900); 35, 1020 (1902).

Produkt mit Chinolin destilliert (Jünger
15° das spez. Gew. 1,265. Der Körper ist
gegen Ätzkali sowie Silberacetat beständ
Brom additionell auf, unter Bildung ein
den Tribromides, $C_{10}H_{15}Br_3$, aus welche
Bromcamphen regeneriert. Mit Natrium
zurückgebildet, woraus seine Konstitution
Camphens wahrscheinlich wird (Semmler
zuerst ein Monochlorcamphen, woran
Atome des Halogens addiert werden.
schmilzt bei 135°.

Bei der Einwirkung von nassierend
Lösung des Camphens in Ligroin entsteh
gende drei Körper:

Camphennitronnitrosit, $C_{10}H_{16}$(

Nitrobenzol mit der für die Pseudonitr
Farbe löslich ist, stellt ein schneeweißes
Erhitzen blau färbt und bei 149° heftig z

Camphennitrosit, $C_{10}H_{16}(NO).N$(
des, leicht zersetzliches Öl, welches, in Ät
mit konzentrierter Kalilauge ein rotes
$C_{10}H_{15}(N_2O_3K)$, bildet.

Camphenilnitrit, $C_{10}H_{15}.O.NO$,
Kaliumsalzes vom Camphennitrosit in de
scheidet sich daraus beim Verdunsten i
Kristallen ab. Bei der Reduktion entst
(S. 1004), beim Erhitzen mit Kalilauge
Camphenilon.

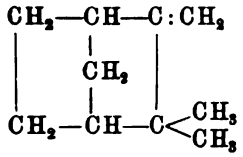
Das nach Abscheidung des vorher
nitrosits in der Ligroinlösung als grün
Camphennitrosit läßt sich nach längerem
in rohes Camphenilnitrit verwandeln, welc
des Camphenilons (S. 1005) gebraucht we
Ende einige Stunden mit wässeriger oder
lösung am Rückflußkühler erhitzt, wobei
und Camphenilon zerfällt.

Die Bildung der beiden letzterwähn
Camphenilanaldehydes und Camphenilons l
schen Camphenformel in folgender Weise

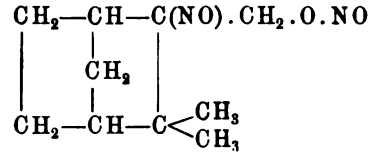
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 15
und Blanc, Compt. rend. 129, 886 (1899)
(1900).

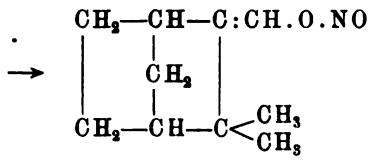
Camphen



Camphennitrosit



Camphenilnitrit



Camphenilnitrit Camphenilon

$$C_8H_{14}{>}C{:}CH.O.NO + 2KOH = C_8H_{14}{>}CO + K_2CO_3 + NH_3;$$

$$C_8H_{14}{>}C{:}CH.O.NO + 4H = (HNO)_2 + 2\,C_8H_{14}{>}C{:}CH.OH$$

Camphenilanaldehyd

$$\rightarrow 2\,C_8H_{14}{>}CH.CHO$$

Camphen bildet ein Dibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$. Zu dem über dessen Konstitution S. 148 mitgeteilten sei hier hinzugefügt, daß Godlewsky[1]) diesen Körper als echtes Haloidanhydrid des Camphenglykols auffaßt. Das Dibromid enthält, entgegen früheren Beobachtungen (Semmler), ein leicht bewegliches Bromatom, so daß durch Chinolin, alkoholisches Kali und sogar durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ein Molekül Bromwasserstoff leicht abgespalten wird. Bei der Destillation des kristallisierten, bei 90,5 bis 91° schmelzenden Camphendibromids mit Wasserdämpfen wird Bromcamphen (siehe oben) gebildet; mit Wasser und Bleioxyd entsteht bei gewöhnlicher Temperatur Camphenylaldehyd. Auch mit den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren entstehen Additionsprodukte. Dagegen verbindet sich Camphen nicht mit Nitrosylchlorid.

Camphenhydrochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische oder ätherische Lösung des Camphens sowie des Isoborneols[2]). Es schmilzt bei 155° und spaltet, unter Regenerierung von Camphen, ziemlich leicht Chlorwasserstoff ab. Beim Reduzieren mit Natrium und Alkohol entsteht, wie Semmler[3]) fand, eigentümlicherweise Camphan (S. 947).

---

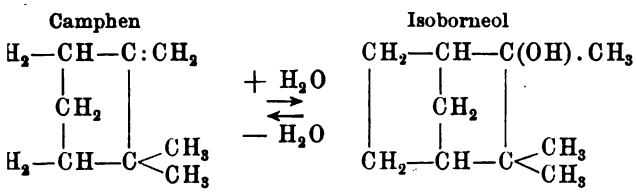
[1]) Chem. Zeitung **29**, 788 (1905). — [2]) Riban, Ann. chim. phys. [5] 463 (1875); Kachler und Spitzer, Ann. Chem. Pharm. **200**, 343 (1880); Aschan und Klages, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 544 (1896); Wagner und Brickner, ibid. **32**, 2302 (1899); Semmler, ibid. **33**, 3429 (1900). — [3]) loc. cit.

Lutschinin [2]). Beide Körper werden leicht wasserstoff gespalten.

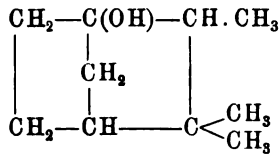
Durch Eintragen einer Chloroformlösung abgekühlte, rauchende Salpetersäure entstehen $C_{10}H_{16} . HNO_3$, von denen das eine unbestän bei 110° (10 mm Druck) unverändert übergeht in die Komponenten gespalten wird [3]).

Die Additionsprodukte leiten sich von wasserstoff Dihydrocamphen, $C_{10}H_{18}$, den der Camphengruppe ab. Als solcher ist wo mit dieser Zusammensetzung aufzufassen, den Erhitzen von Isoborneol mit Zinkstaub auf 2 162° und kristallisiert aus Alkohol in farnkr die bei 85° schmelzen. Durch Anwendung ih erhielten Sabatier und Senderens [5]) aus wasserstoff $C_{10}H_{18}$, welcher bei 164 bis 165° $D_4^0 = 0{,}849$ besitzt.

Isoborneol, $C_{10}H_{17} . OH$, scheint na suchungen ein tertiärer Alkohol zu sein (vgl. steht zu Camphen in enger Beziehung (S. 100 Wasserabspaltung in letzteres übergeht, andere entsteht. Erhitzt man nämlich diesen Kohle und verdünnter Schwefelsäure, wie oben un wurde, so wird der Essigester des Isoborneols Wahlbaum [6]). Auch das S. 996 erwähnte (



e aber S. 997 erwähnt und später S. 1007 begründet wird, sind
› und Zienkowski der Ansicht, daß die Wagnersche Iso-
ormel den Tatsachen nicht entspricht. Sie haben dem Körper
ende Konstitution angesprochen



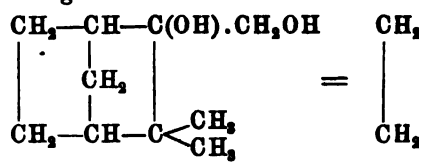
t Isoborneol wird das sogenannte Isocamphol, welches aus
r neben gewöhnlichem Borneol durch Reduktion entsteht, als
h gehalten (vgl. S. 956), was bei der verschiedenen Verkettung
natome in den beiden Alkoholen befremdend erscheint. Doch
i der letzten Zeit E. Wagner und Brickner[1]) gelungen, auch
egengesetzte Umlagerung des Isoborneols in Borneol zu bewirken.
Ausdehnung der Xanthogenatreaktion Tschugaeffs (S. 395)
Isoborneol fanden die genannten Forscher, daß dem normalen
/lxanthogenat immer mehr oder weniger Bornylxanthogenat bei-
: ist. Die gleiche Isomerisation findet auch beim Erwärmen von
:ol in Xylollösung mit Natrium statt, indem hierbei Natrium-
gebildet wird. Dadurch wird auch einiges Licht auf die rätsel-
ldung von Campher bei der Oxydation des Isoborneols geworfen.
borneol bildet aus Petroläther dünne hexagonale Blättchen, welche
:ht flüchtig sind, bei 212° im zugeschmolzenen Kapillarrohre
:n und leichter als Borneol löslich sind. Der Siedepunkt läßt
;en der Flüchtigkeit nicht bestimmen. Das Phenylurethan
orneols schmilzt, wie das des Borneols, bei 138 bis 139°.
i Formiat, $C_{10}H_{17}.O.CHO$, siedet unter einem Druck von
bei 100°, das Acetat, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$, bei 107° (Druck
).
borneol wird, im Gegensatz zum Borneol, mittels Alkylschwefel-
in Äther verwandelt (Bertram und Wahlbaum). Der
äther, $C_{10}H_{17}.O.CH_3$, siedet bei 192 bis 193°, der Äthyläther,
$O.C_2H_5$, bei 203 bis 204°. Letzterer wird auch durch Erhitzen

---

'ourn. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 537 (1903). — [2]) Vgl. auch
n und de Bollemont, Compt. rend. **136**, 238 (1903).

von Camphen mit Äthylalkohol und weni erhalten (Semmler[1]).

Camphenglykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, w Oxydation des Camphens mit verdünn gewonnen wurde, stellt nach dem Umk Sublimieren prismatische Nadeln dar, wel kowski bei 200° schmelzen. Der Kö Solventien, mit Ausnahme von Benzol, Kochen mit Wasser und löst sich nur Kochen mit Salzsäure spaltet der Glyko Gleichung



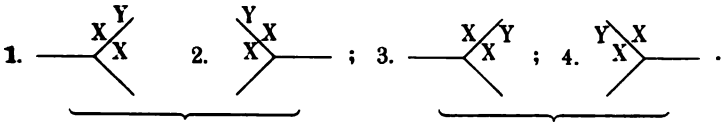
Camphenilanaldehyd, $C_9H_{15}.CH$ bindung entsteht auch in kleiner Men Bildung des Glykols, durch Einwirkung v auf Camphen, was schon im theoretisch gesetzt wurde (Bredt und Jagelki[2]), Camphenilnitrit (S. 1000). Der Aldehyd mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Mas unter 14 mm Druck bei 96° siedet. Au wie Campher und auch der Camphengl Er zeigt alle Aldehydreaktionen, verbi sowie mit Ammoniak. An der Luft ge entsprechende Säure, die

Camphenilansäure über, von der Z Diese siedet bei 147° (14 mm), kristall glashellen, dünnblättrigen Kristallen vom kaltem Wasser leicht, in heißem schwer $(C_{10}H_{15}O_2)Ca$, kristallisiert aus heißem W freien Blättchen. Das Chlorid, C_9H_{15} Flüssigkeit, die bei 105 bis 106° (14 mm) alkohol den Methylester, $C_9H_{15}.CO_2$ unter 12 mm Druck bei 99 bis 100° sied

Isocamphenilansäure, $C_9H_{15}.C$ Modifikation der vorangehenden Verbindu wirkung von kochender, verdünnter Sal bei der Oxydation des Aldehydes mit

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3429 (— [2]) Ann. Chem. Pharm. **310**, 112 (1900); 434 (1893).

edt und Jagelki). Sie scheidet sich aus Ligroin in triklinen, bei ° schmelzenden Kristallen aus. Unter Anwendung der S. 367 an-ebenen Symbole lassen sich beide Camphenilansäuren folgender-ben sterisch darstellen (CH_3 = X; CHO = Y):

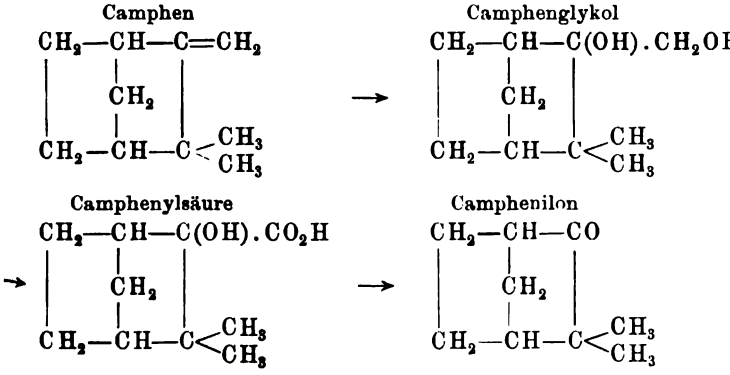


Es ist ersichtlich, daß die Formel der Camphenilansäure zwei Paare Spiegelbildisomeren voraussetzt, unter denen zwei, z. B. 1. und 3., d-Camphen herzuleiten sind und die beiden dargestellten Modi-ationen der Säure veranschaulichen können.

Wird das erwähnte Chlorid der Camphenilansäure bromiert und entstandene feste Masse mit Wasser behandelt, so entsteht die Bromcamphenilansäure, $C_{10}H_{14}Br.CO_2H$, welche bei 145° milzt. Sie geht, wie Bredt und Jagelki fanden, beim Kochen mit lalösung in die

α-Oxycamphenilansäure, $C_{10}H_{14}(OH).CO_2H$, oder Cam-enylsäure über, welche früher von Wagner[1]) unter den Säuren gefunden wurde, welche bei der Oxydation des Camphens mit liumpermanganat entstehen. Die Säure wird auch bei direkter Oxy-ion des Camphenglykols erhalten. Sie bildet ein weißes, klein-stallinisches Pulver, welches bei 170 bis 172° schmilzt. Bei der ydation geht sie, wie andere tertiäre α-Oxysäuren, in das zugehörige on, das

Camphenilon, $C_9H_{14}O$, über, welches auch in kleiner Menge bei r Oxydation des Camphens mit Kaliumpermanganat (Wagner) sowie t Salpetersäure (Jagelki[2]) entsteht. Seine Bildung wird in folgender eise nach der Wagnerschen Anschauung formuliert:



[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 28, 64 (1896); 29, 124 (1897). — ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1498 (1899).

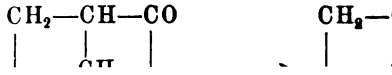
Camphen entstehenden grünen Öles im Vakuun
bereitet (S. 1000[2]). Es siedet unter gewöhnli
192°, riecht campherartig und schmilzt bei
Hinsicht wirkt das Keton campherähnlich (G
$C_9H_{14}:NOH$, zeigt den Schmelzp. 105 bis 106
$C_9H_{14}:N.NH.CO.NH_2$, schmilzt bei 220 bis
Nach Bouveault und Blanc[4]) schmilzt das
siedet bei 195°; der Schmelzpunkt des Semica
bei 242°.

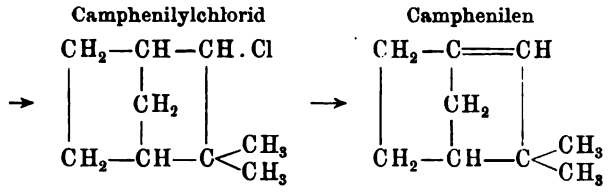
Durch Reduktion mit Natrium und Alkoh
sekundären Alkohol Camphenilol, $C_9H_{15}.OH$,
Blättchen vom Schmelzp. 84° bildet und bei 88
Das entsprechende Pinakon, $C_8H_{14}>C(OH).$
siert in tafelförmigen Kristallen, die bei 134°

Wird Camphenilol mit Phosphorpentachlor
das Camphenilylchlorid, $C_9H_{15}Cl$, eine ät
schmelzende Masse vom Siedep. 73° (unter
Kochen mit Anilin wird Chlorwasserstoff abge
der ungesättigte Kohlenwasserstoff Campheni
klare Flüssigkeit von camphenartigem Geruc
(Jagelki[5]).

Nach der Wagnerschen Auffassung sind
Körper der Camphenreihe in folgender Art zu

Camphenilon





enn die Wagnersche Auffassung über die Konstitution des ns bzw. Isoborneols (s. oben) richtig ist, müßte letzteres sich inwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Camphenilon darstellen

Statt Isoborneol erhielten aber Wagner, Moycho und owski[1]) einen mit Isoborneol isomeren und mit Camphenilol) homologen tertiären Alkohol, den Methylcamphenilol, CH_3).OH, welcher bei 117,5 bis 118° schmilzt, bei 204 bis 206° eilweiser Zersetzung siedet und leicht sublimiert. Das Phenyl-n desselben, $C_{10}H_{17}.O.CO.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 128°. Mit ; und Schwefelsäure nach der Methode von Bertram und aum (S. 1002) behandelt, entstand Camphen und ein Acetat, wahrscheinlich zum Teil aus Isobornylacetat besteht, welches ntstehung dem intermediär gebildeten Camphen verdankt. Beim en mit Essigsäureanhydrid entsteht aus dem Methylcamphenilol ehörige Acetat, welches bei 96 bis 98° unter 10 mm Druck und as niedriger siedet, als das Acetat des Isoborneols. Bouveault anc[2]) fanden früher, daß der Methylcamphenilol beim Er-mit Brenztraubensäure auf 140 bis 150° sofort in r-Camphen it, woraus durch Oxydation r-Campher erhalten werden konnte. eil sich Methylcamphenilol, welches also die Wagnersche Iso-formel (S. 1003) besitzt, bei der Oxydation mit Chromsäure als Isoborneol verhält, indem ersteres nur schwierig angegriffen ährend Isoborneol leicht in Campher übergeht, geben Moycho nkowski in ihrer mehrfach zitierten Arbeit der Ansicht kund, beiden Alkohole nicht stereomer sind. Obwohl sie sehr nahe der stehen und ineinander über Camphen überführbar sind, doch verschieden. Dem Camphen liegt nicht Isoborneol, n Methylcamphenilol zugrunde.

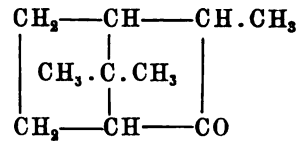
3. Gruppe des Fenchons.

ch den neueren Untersuchungen enthalten die Verbindungen chongruppe den in 2, 7, 7-Stellung trimethylierten Bicyklo-heptanring (vgl. das Schema beim Campher, S. 947), indem sie

---

Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1037 (1904); Moycho und Zien-, ebenda **38**, 2461 (1905); Ann. Chem. Pharm. 340, 58 (1905). — . rend. **140**, 93 (1905).

sich von dem Trimethyl-2, 7, 7-bicyklo-[1, 2, 2]-heptanon-3 ode herleiten, für welches im theoretischen Teil (S. 162) die K



als gut begründet erwiesen wurde.

1. Gesättigte Verbindungen.

Das dem Fenchon entsprechende **Fenchan**, $C_{10}H_{18}$, d kohlenwasserstoff der Gruppe, ist bis jetzt nicht dargestellt Wohl aber sind Monohalogensubstitutionsprodukte desselbe die sogenannten **Fenchylhaloidverbindungen**, sowie ein fenchan, $C_{10}H_{15}Br_3$.

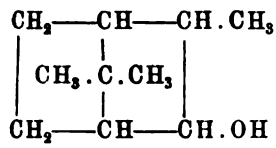
Fenchylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, wurde zuerst von Walla Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf in Chloroform o äther aufgelösten Fenchylalkohol erhalten und als ein bei (14 mm) siedendes Öl beschrieben. Später fand derselbe daß das Produkt je nach der Art des Operierens ein ve Drehungsvermögen zeigt. Wurde das gebildete Phospho aus dem unter guter Kühlung dargestellten Produkt mit kal entfernt, und der getrocknete Rückstand im Vakuum destilli stand ein **stark linksdrehendes Chlorid**, welches bei säureabspaltung **D-l-Fenchen** lieferte. Entfernt man Phosphoroxychlorid durch Destillation im Vakuum, so wi Wasserdampfdestillation ein **schwach drehendes** Fenchylc Fenchen erhalten. Erfolgt schließlich die Einwirkung phosphors ohne Kühlung, und wird das Produkt außerdem Wasserbade erwärmt, so ist das Fenchylchlorid bzw. Fenche **drehend**.

Kondakow und **Lutschinin**, welche die Fenc verbindungen untersuchten [4]), stellten Fenchylchlorid sowohl wirkung von bei — 20° gesättigter Chlorwasserstoffsäure auf D alkohol bei Wasserbadtemperatur, wie auch durch Addition wasserstoff an Fenchen bei 120 bis 130° dar. Im ersten auch bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Fenchylal Wallach, entsteht ein Gemisch von einem **sekundären** (II.) **tertiären** (III.) Fenchylchlorid, die sich aus dem Fenchylalk folgender Art herleiten würden:

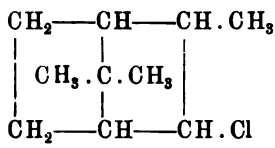
---

[1]) Vgl. Czerny, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2294 [2]) Ann. Chem. Pharm. **263**, 145 (1892); **284**, 331 (1895). — [3]) Ibid 375 (1898); **315**, 280 (1901). — [4]) Journ. prakt. Chem. [2] 62 Chem. Ztg. **25**, 131 (1901).

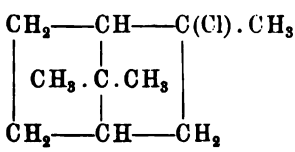
I.



II.



III.



Der Bildung des tertiären Chlorides würde intermediär die eines ungesättigten Fenchens vorangehen. Dementsprechend tritt jenes auch durch die zweite Art der Darstellung, also durch Addition von Chlorwasserstoff an Fenchen, ziemlich einheitlich auf.

Das sekundäre Fenchylchlorid (II.), welches dem Bornylchlorid (S. 948) entspricht, wurde in der Weise rein dargestellt, daß das aus D-l-Fenchylalkohol erhaltene Gemisch von II. und III. mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade behandelt wurde, wobei das tertiäre Chlorid unter Chlorwasserstoffabspaltung Fenchen lieferte, während das sekundäre schwerer angegriffen wurde. Am leichtesten entsteht es durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf in Petroläther aufgelösten Fenchylalkohol unter 0° (Kondakow und Schindelmeiser[1]). Es bildet aus Alkohol prismatische, bei 75° schmelzende, sehr flüchtige Kristalle, die nach Bornylchlorid riechen und am Glase haften. Von feuchtem Silberoxyd wird es nicht verändert, gibt aber beim stärkeren Erhitzen mit alkoholischem Kali Chlorwasserstoff ab und bildet ebenfalls Fenchen.

Das tertiäre Fenchylchlorid (Formel III. oben) ist ölig und erstarrt noch nicht bei — 20°. Es siedet bei 79 bis 82° (14 mm) und besitzt das spez. Gew. $D_{20}^{20} = 0{,}9938$ und das $[\alpha]_D = -22^0\,25'$. Silberhydroxyd führt es in Isofenchylalkohol (S. 1013) über.

In ähnlicher Weise stellten Kondakow und Lutschinin die entsprechenden Brom- und Jodderivate dar, die gleichfalls Gemische von sekundären und tertiären Bromiden und Jodiden darstellen; dagegen waren die durch Addition von Brom- und Jodwasserstoff auf Fenchen erhaltenen Körper hauptsächlich tertiärer Natur. Das so dargestellte tertiäre Fenchylbromid, $C_{10}H_{17}Br$, siedet bei 90 bis 91,5° (12 mm); $D_{20}^{20} = 1{,}2190$ und $[\alpha]_D = +27^0\,16'$ bei 20°. Das tertiäre Fenchyljodid, $C_{10}H_{17}J$, siedet unter 23 mm Druck bei 120 bis 120,5°; $D_{21}^{21} = +1{,}4305$, $[\alpha]_D = +42^0\,57'$ (bei 4°).

Ein Tribromfenchan, $C_{10}H_{15}Br_3$, entsteht durch Einwirkung von

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 68, 105 (1903).

Phosphortrichloriddibromid auf Bromfen
nicht erstarrendes Öl, welches bei 181 bis

Fenchylamine, $C_{10}H_{17}.NH_2$. Bei
niumformiat auf die Fenchone, sowie du
oxime mit Natrium und Alkohol erhielt W
Amine:

Die Fenchylamine, welche den Bornylar
daher die Aminogruppe in der Stellung 3
aus d- oder l-Fenchon entstehen, ein
gesetztes Drehungsvermögen. Aus d-Fen
aus l-Fenchon ein rechtsdrehendes Amin
Basen einheitlich sind oder, wie die Borny
beiden zu erwartenden Stereomeren sin
entscheiden.

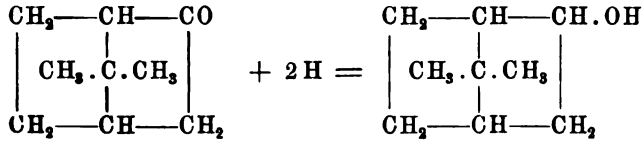
Die aktiven Fenchylamine sieden bei
0,9095 bei 22° und riechen zugleich a
erinnernd. Sie bilden gut kristallisierte
Folgende von Wallach und Binz mitge
blick über die durch verschiedene Radik
im Schmelzpunkte und dem Drehungsvern
entstehenden Fenchylaminen:

Fenchonoxim, $C_{10}H_{16}:NOH$	
Fenchylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$	
Formylfenchylamin, $C_{10}H_{17}.NH.CHO$	
Acetylfenchylamin, $C_{10}H_{17}.NH.C_2H_3O$	
Propionylfenchylamin, $C_{10}H_{17}.NH.C_3H_5O$	
Buturylfenchylamin, $C_{10}H_{17}.NH.C_4H_7O$	
Benzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}.N:CH.C_6H_5$	
o-Oxybenzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N:CH.C_6$	
$.OH$	
p-Oxybenzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N:CH.C_6$	
$.OH$	
o-Methoxybenzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N:C$	
$.C_6H_4.OCH_3$	
p-Methoxybenzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N:C$	
$.C_6H_4.OCH_3$	

[1]) Ann. Chem. Pharm. **263**, 140 (1891)
Griepenkerl und Lührig, ibid. **269**, 358
ibid. **276**, 317 (1893); Zeitschr. f. physikal. C

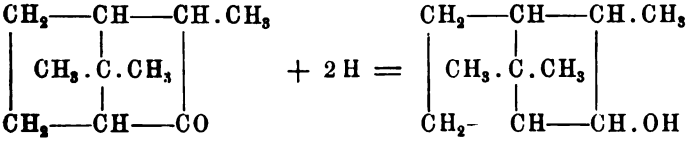
Alkohole.

D-d-Fenchocamphorol, $C_9H_{15}.OH$, das niedrigste Homologe dieser Reihe, entsteht nach Wallach[1]) ganz glatt bei der Reduktion des D-d-Fenchocamphorons (S. 1014) mit Natrium in feuchter, ätherischer Lösung:



und stellt daher das nächstniedrige Homologe des Borneols dar. Fenchocamphorol kristallisiert aus verdünntem Methylalkohol in weichen Nadeln vom Schmelzp. 128 bis 130°, besitzt einen borneolähnlichen Geruch und sublimiert leicht.

Durch Reduktion von d- und l-Fenchon mit Natrium und Alkohol entstehen die entsprechenden sekundären Fenchylalkohole (Wallach[2]):



Von jedem Fenchon wären zwei stereomere Alkohole zu erwarten, doch ist bisher nur je einer erhalten worden, welche Spiegelbildisomeren darstellen. Doch ist zu bemerken, daß Kondakow und Lutschinin[3]) bei der Reduktion des d-Fenchons bei den niedriger schmelzenden Partien des erhaltenen Alkohols eine beträchtliche Verminderung des Drehungsvermögens beobachteten; möglicherweise liegen hier Andeutungen für die Bildung zweier Stereomeren vor.

Bei dem Übergang von Keton zum Alkohol schlägt die Drehungsrichtung der ursprünglichen Fenchone in die entgegengesetzte um. Der aus d-Fenchon erhaltene D-l-Fenchylalkohol ist also linksdrehend, der aus l-Fenchon resultierende L-d-Fenchylalkohol rechtsdrehend, was in ihrer Bezeichnung zum Ausdruck kommt.

D-l- und L-d-Fenchylalkohol sieden bei 201°, schmelzen bei 45° und besitzen bei 50° das spez. Gew. 0,933. Das Drehungsvermögen von reinem D-l-Fenchylalkohol beträgt bei 20° — 13° 50′ (Kondakow und Lutschinin). Der Geruch der Fenchylalkohole ist durchdringend und unangenehm. Mit Wasserdampf sind sie leicht flüchtig. Phosphorhalogene und Halogenwasserstoffe führen sie in Fenchylhalogene (S. 1008)

[1]) Ann. Chem. Pharm. **300**, 316 (1898); **315**, 288 (1901). — [2]) Ibid. **263**, 143 (1891); **284**, 331 (1895); **302**, 371 (1898); vgl. Gardner und Cockburn, Journ. Chem. Soc. **73**, 276 (1898). — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] **62**, 3 (1900).

über, Zinkchlorid erzeugt Fenchen. Salpetersäure oxydiert sie zu den ursprünglichen Fenchonen zurück.

r-Fenchylalkohol entsteht durch Zusammenmischen gleicher Gewichtsteile der Komponenten und schmilzt bei 33 bis 35°.

Stephan und Helle[1]), welche durch Reduktion der Fenchelölfraktion 190 bis 195° vermittelst Natrium und Alkohol und Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf das Reduktionsprodukt reinen D-l-Fenchylalkohol isolierten, haben folgende wichtigere Derivate des letzteren dargestellt:

Fenchylurethan, $C_{10}H_{17}.O.CO.NH.C_6H_5$, Schmelzp. 82 bis 82,5°.

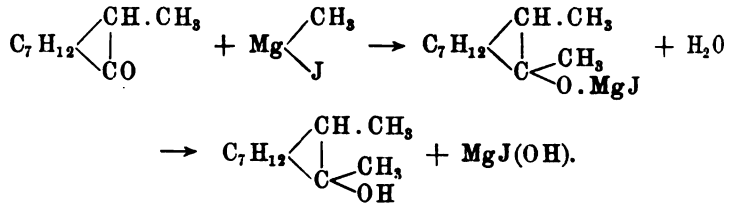
Fenchylformiat, $C_{10}H_{17}.O.CHO$, Siedep. (13 mm) 84 bis 85°; $D = 0{,}988$ (15°).

Fenchylacetat, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$, Siedep. (10 mm) 88°; $D = 0{,}9748$ (15°); $[\alpha]_D = -58{,}08$.

Fenchylphtalsäure, $C_{10}H_{17}.O.CO.C_6H_4.CO_2H$, Schmelzp. 145 bis 145,5°.

Durch Einwirkung von Säuren auf das rechtsdrehende Terpen aus dem ätherischen Öle vom *Eucalyptus globulus* entstehen nach Bouchardat und Tardy[2]) Ester des Fenchylalkohols, neben denen des Isoborneols. Auch das beim Erhitzen von linksdrehendem Terpentinöl mit Säuren entstehende Isocamphenol[3]) dürfte mit Fenchylalkohol identisch sein, da es durch Oxydation mit Salpetersäure Fenchon liefert.

Ein homologer Fenchylalkohol, der Methylfenchylalkohol $C_{10}H_{16}(OH).CH_3$, wurde von Zelinsky[4]) durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf d-Fenchon und Zersetzung des Produktes mit Wasser erhalten:



Der Alkohol siedet bei 208 bis 209°, schmilzt bei 51 bis 52° und besitzt $[\alpha]_D = +11$.

Beim Erhitzen mit Oxalsäure entsteht unter Wasserabspaltung Methylfenchen, $C_{10}H_{15}.CH_3$, welches bei 172 bis 173° siedet; $D_4^{27} = 0{,}8638$; $[\alpha]_D = +19{,}68°$.

---

[1]) Journ. prakt. Chemie [2] **61**, 293 (1900); vgl. Kondakow und Lutschinin, ibid. **65**, 223 (1902). — [2]) Compt. rend. **120**, 1417 (1895). — [3]) Bouchardat und Lafont, ibid. **113**, 551 (1891); **126**, 755 (1898); vgl. Kondakow, Journ. prakt. Chem. [2] **65**, 201 (1902). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2883, 3256 (1901).

Als **Isofenchylalkohol**, $C_{10}H_{17}.OH$, wird ein Isomeres der Fenchylalkohole bezeichnet, dessen Acetat nach **Bertram und Helle**[1]) durch Erhitzen von D-l-Fenchen mit Eisessig und Schwefelsäure in derselben Weise entsteht, wie Isoborneol aus Camphen (S. 1002). Sein bei 200 bis 201° siedender **Äthyläther**, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_5$, wurde von **Wallach**[2]) durch Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf D-d-Fenchen erhalten; derselbe liefert bei der Einwirkung von Natriumäthylat den entsprechenden Alkohol.

Isofenchylalkohol bildet, aus Alkohol umkristallisiert und dann sublimiert, borneolähnlich riechende Nadeln, welche bei 61,5 bis 62° schmelzen und bei 97 bis 98° (13 mm) Druck) sieden. Das spez. Gew. beträgt in unterkühltem, flüssigem Zustande bei 15° 0,9613; α_D in 10proz. alkoholischer Lösung —25,73°. Mit Zinkchlorid liefert der Alkohol, in Benzol aufgelöst, das bei 155 bis 156° siedende **Isofenchen**, $C_{10}H_{16}$, welches mit Fenchen nicht identisch zu sein scheint; $D = 0{,}8638$ bei 15°; $\alpha_D = +15°46'$ bei 17° (**Bertram und Helle**).

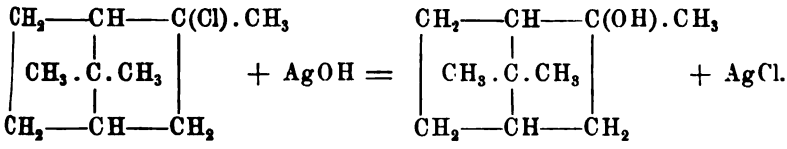
Der Isofenchylalkohol wird ferner durch die folgende Reihe von Derivaten charakterisiert.

Phenylurethan, $C_{10}H_{17}.O.CO.NH.C_6H_5$, Schmelzp. 106 bis 107°.

Essigester, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$, Siedep. 98 bis 99° (14 mm); $D = 0{,}974$ bei 15°; $\alpha_D = -10°58'$.

Isofenchylphtalsäure, $C_{10}H_{17}.O.CO.C_6H_4.CO_2H$, Schmelzp. 149 bis 150°.

Isofenchylalkohol wurde ferner von **Kondakow und Lutschinin**[3]) bei der Einwirkung von Silberhydroxyd auf tertiäres Fenchylchlorid beobachtet:



Diese Konstitution des Isofenchylalkohols ist jedoch unsicher, da **Stephan und Helle** fanden, das derselbe durch Chromsäuremischung zu einem mit Fenchon isomeren Keton, **Isofenchon**, $C_{10}H_{16}O$, oxydiert wird, welches bei 193 bis 194° siedet und in einer Kältemischung nicht erstarrt; $D = 0{,}950$ bei 15°; $\alpha_D = -8°25'$; das **Oxim**, $C_{10}H_{16}:NOH$, schmilzt bei 82°. Bei der Reduktion geht das Keton in einen weiteren **isomeren Fenchylalkohol**, $C_{10}H_{17}.OH$, über, der unter 8 mm Druck bei 83 bis 84° siedet und dessen **saures Phtalat** bei 110 bis 111° schmilzt.

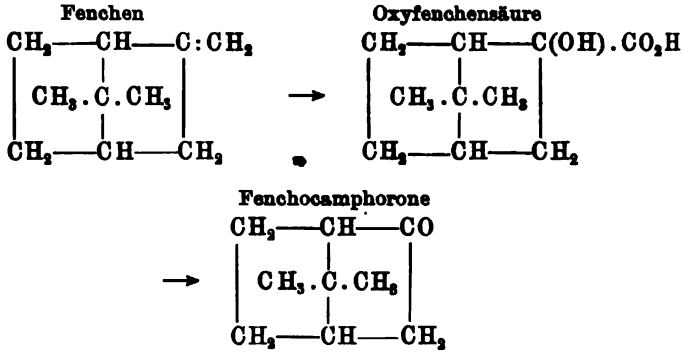
---

[1]) **Journ. prakt. Chem.** [2] **61**, 293 (1900); vgl. **Kondakow und Lutschinin**, ibid. **65**, 223 (1902). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **315**, 281 (1901). — [3]) **Journ. prakt. Chem.** [2] **62**, 1 (1900).

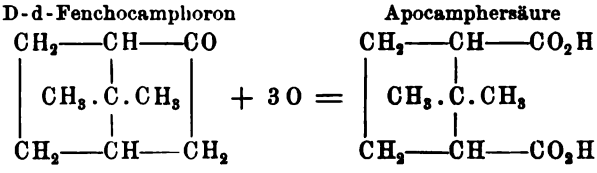
In Anbetracht dieser Tatsachen und besonders der mit der Isoborneolbildung ähnlichen Entstehung des Isofenchylalkohols ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß letzterer einen anderen, unter Isomerisierung entstandenen Doppelkern enthält, der sich zu dem Fenchonkern, wie der Camphenkern zum Campherkern verhält.

Ketone und Derivate.

Die Fenchocamphorone, $C_9H_{14}O$, stellen niedrigere Homologen des Fenchons bzw. des Camphers dar und wurden von Wallach durch saure Oxydationsmittel aus den weiter unten zu beschreibenden Oxyfenchensäuren erhalten, die bei Einwirkung von alkalischer Permanganatlösung auf D-l- und D-d-Fenchen entstehen. Diese Umwandlungen könnten generell nach folgendem Formelschema erläutert werden:



Indes kommt nur dem einen, dem D-d-Fenchocamphoron[1]), welches aus D-l-Fenchen über die daraus erhaltene D-l-Oxyfenchensäure entsteht, die obige Konstitution zu, da es bei weiterer Oxydation mit Salpetersäure Camphopyrsäure oder Apocamphersäure (S. 162) liefert:



eine Reaktion, die der Verwandlung des Camphers in Camphersäure völlig entspricht. Dagegen wird das D-l-Fenchocamphoron[2]), welches aus der von D-d-Fenchen resultierenden D-d-Oxyfenchensäure entsteht, nicht in Apocamphersäure, sondern in eine bei 137 bis 138° schmelzende Säure verwandelt, welche entweder nach der Formel $C_6H_{10}O_4$ oder $C_9H_{14}O_6$ zusammengesetzt ist. Allenfalls können die beiden Fencho-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **300**, 315 (1898); **302**, 383, 385 (1898); **315**, 288 (1901). — [2]) Wallach, ibid. **302**, 384 (1898); **315**, 293 (1901).

phorone nicht stereomer sein, da sich beide von dem d-Fenchon iten, aus welchem nur ein einziges, dem d-Campher entsprechendes reomeres zu erwarten ist. Das wahre Antipode des D-d-Camphorons, ches wieder dem l-Campher entsprechend wird, wäre von l-Fenchon gehend darstellbar. Es ist daher wahrscheinlich, daß das zweite chocamphoron, welches oben als D-l-Fenchocamphoron bezeichnet rde, eine andere, camphenähnliche Konstitution besitzt und mit l-Fenchocamphoron strukturisomer ist.

D-d-Fenchocamphoron siedet bei 202° und schmilzt bei 109 110°, im übrigen ist es in seinen Eigenschaften vom Campher gar ht zu unterscheiden. In 10 prozentiger ätherischer Lösung zeigt es $_D = +14{,}64°$. Das Oxim, $C_9H_{14}:NOH$, schmilzt bei 69 bis 71° d ist linksdrehend mit $[\alpha]_D = -50{,}30$. Das Semicarbazon, $H_{14}:N.NH.CO.NH_2$, kristallisiert aus Alkohol und schmilzt bei 0 bis 212° unter Aufschäumen; $[\alpha]_D = -131{,}3$.

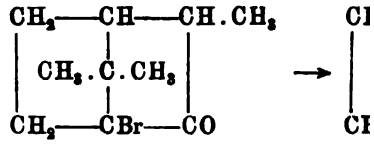
D-l-Fenchocamphoron siedet bei 201 bis 202° und zeigt den melzp. 62 bis 63°. Es ist linksdrehend, indem $[\alpha]_D$ in ätherischer sung zu $-16{,}69$ gefunden wurde. Das Oxim, $C_9H_{14}.NOH$, schmilzt 54 bis 56°; $[\alpha]_D = +49{,}03$. Das Semicarbazon, $C_9H_{14}:N$ H.CO.NH_2, bildet aus Alkohol Prismen vom Schmelzp. 204 bis 206°; $_D = +58{,}11$.

Die Fenchone, $C_{10}H_{16}O$, sind, wie erwähnt, Naturerzeugnisse, zwar kommt die rechtsdrehende d-Modifikation in dem bei 190 bis ° siedenden Anteil des Fenchelöles (Wallach und Hartmann[1]) während l-Fenchon ein Bestandteil der entsprechenden Fraktion Thujaöles ist (Wallach[2]), worin es zusammen mit Thujon auf- nden ist. Um die Fenchone in reinem Zustande darzustellen, liert man die betreffenden Fraktionen mit konzentrierter Salpeter- e und treibt die rückständigen Fenchone mit Wasserdämpfen über. mit Kali getrocknete Produkt wird nachher in einer Kältemischung kühlt, und das dabei auskristallisierende reine Fenchon von dem t erstarrten Öle abgegossen[3]).

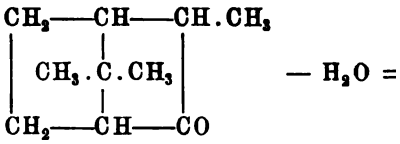
d- und l-Fenchon stellen optische Antipoden dar und zeigen bis die Drehungsrichtung übereinstimmende Eigenschaften. Sie sieden 192 bis 193° und schmelzen bei 5 bis 6°. Das spez. Gew. beträgt 19° 0,9465. Für d-Fenchon wurde $[\alpha]_D = +71{,}97°$, für (nicht reines) l-Fenchon $= -66{,}94$ gefunden[4]). Die Fenchone ver- len sich nicht mit Natriumbisulfit, wohl aber mit Hydroxylamin zu Oximen, $C_{10}H_{16}:NOH$, welche, schnell erhitzt, bei 161° schmelzen dieselbe Drehungsrichtung wie die entsprechenden Fenchone zeigen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **259**, 324 (1890). — [2]) Ibid. **272**, 102 (1893). — Wallach, ibid. **263**, 130 (1891); **272**, 102 (1893); vgl. auch ibid. **286**, (1895). — [4]) Vgl. auch Bertram und Helle, Journ. prakt. Chem. [2] 293 (1900).

Die Fenchone sind sehr beständig
steht bei niedriger Temperatur eine rot
additioneller Natur, und erst nach läng
Temperatur tritt Substitution ein. Bei 1
Eintropfen von Brom in auf 140 bis 150
gleichzeitig Czerny [1]) und Balbiano [2]) Br
als schwach campherartig riechendes Öl
und spez. Gew. $D_{15}^{15} = 1{,}328$. Daß der
angegebenen Stellung enthält, geht aus
Forschers hervor, daß Bromfenchon mit
säure liefert:



Konzentrierte Salzsäure bzw. Schw
verändert auf. Selbst rauchende Salpet
Fenchon ohne Einwirkung. Mit Kalium
Essigsäure und Oxalsäure, Dimethylmal
und Phosphor geben beim Erhitzen das s
$C_{10}H_{20}$, welches bei 160 bis 165° siedet.
pentoxyd auf 115 bis 130° liefert Fencho



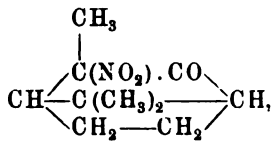
eine Reaktion, welche für Wallach [3]) bei
formel bestimmend war. Bei der Einwirk
auf Fenchon erhielt Marsh [4]) 4-Acetyl-1,

Da Fenchon keine zum Carbonyl
enthält, liefert es keine Oxymethylenverbi

Durch Einwirkung von verdünnter S
1,1) auf Fenchon bei 120 bis 130° unter
in ungenügender Ausbeute zwei Nitrofe
sekundäre Nitroprodukt ist in Alkalie

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 228
30, II, 382 (1900); Chem. Centralbl. 1900
Pharm. 275, 157 (1893). — [4]) Chem. Centralb
Ann. Chem. Pharm. 315, 296 (1901). — [5]) D
Ges. 28, 34 (1895). — [6]) Journ. russ. phys.-cl
Centralbl. 1904, I, 282.

86 bis 87° schmelzende Nadeln. Zinn und Salzsäure reduziert es zu einem Aminoderivat. Das nebenbei entstehende tertiäre Nitrofenchen, von der wahrscheinlichen Formel



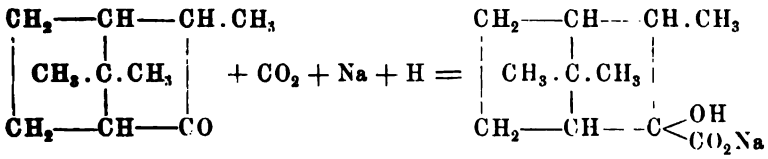
kristallisiert in perlmutterglänzenden Prismen vom Schmelzp. 96,5 bis 97,5°. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure bildet sich, neben wenig Aminoverbindung, Oxyfenchon, $C_{10}H_{15}(OH)O$, welches die Dichte $D_0^{25} = 1{,}0071$ besitzt.

Bei der Behandlung von Fenchonoxim mit salpetriger Säure entsteht Fenchonitrimin, $C_{10}H_{16}N_2O_2$, welches große Kristalle vom Schmelzp. 58° bildet. Durch Einwirkung von Ammoniak geht es in Fenchimin, $C_{10}H_{16}:NH$, über, welches dem Campherimin völlig gleicht[1]). Es ist rechtsdrehend, siedet unter 15 mm Druck bei 83° und besitzt das spez. Gew. 0,9322 bei 11,5°. Von Luftsauerstoff wird es zu einem Gemenge von Dihydrofencholennitril, $C_{10}H_{17}N$, und Oxydihydrofencholennitril, $C_{10}H_{17}ON$, oxydiert.

Carbonsäuren der Fenchongruppe.

Fenchocarbonsäure, $C_{10}H_{16}(OH).CO_2H$, entsteht durch gleichzeitige Einwirkung von trockenem Kohlendioxyd und Natrium auf eine ätherische Lösung des d-Fenchons (Wallach[2]). Dabei treten zwei Säuren der angegebenen Formel auf, α- und β-Fenchocarbonsäure, welche durch Umkristallisieren der unter 15 mm Druck zwischen 80 und 150° übergehenden Fraktionen des Rohproduktes, und zwar aus Wasser, getrennt werden; dabei wird die leichter kristallisierende α-Säure leicht in reinem Zustande erhalten.

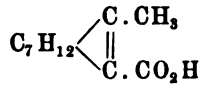
Obwohl die Fenchocarbonsäuren ähnlich wie die Camphocarbonsäure entstehen, so weichen sie in ihrer Konstitution von dieser ganz erheblich ab. Sie sind nämlich α-Oxycarbonsäuren, und die Carboxylgruppe tritt an den Ketonkohlenstoff heran. Ihre Bildung erfolgt nach dem Schema:



[1]) Mahla und Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 2818 (1896); Mahla, ibid. 34, 3777 (1901); Angeli und Rimini, Gazz. Chim. Ital. 26, II, 228, 502 (1896). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 284, 328 (1895); 300, 294 (1898).

Da beide bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sa Lösung Fenchon zurückbilden, sind sie als strukturidentisch stereomer aufzufassen. Wallach hat die α-Säure als die tr Verbindung, die β-Säure als die cis-Verbindung angesprochen.

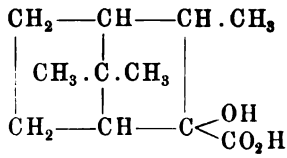
α-Fenchocarbonsäure. Die rohe α-Säure wird durch Was mit kaltem Petroläther von der β-Verbindung befreit und aus Eis vermittelst Wasser ausgespritzt. Die reine Säure bildet durchsich Prismen vom Schmelzp. 141 bis 142°, siedet im Vakuum ohne Zerset und ist rechtsdrehend. Unter gewöhnlichem Druck destilliert, sp sie ein Molekül Wasser ab und geht in die Anhydrofenchocarl säure, $C_{10}H_{15}.CO_2H$, über, welche bei 275 bis 277° unter gew lichem Luftdruck unzersetzt destilliert und bei 173 bis 174° schi Wallach, welcher ihr vorläufig die Konstitution



beilegt, hebt zugleich ausdrücklich hervor, daß sie nicht wie ei gesättigter Körper reagiert.

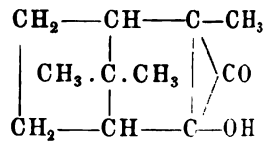
Bei der Destillation der α-Fenchocarbonsäure tritt eigentümli weise als Nebenprodukt ein α-Diketon, das Carbofenchonon, $C_{11}E$ auf (Wallach[1]), welches nach ihm in folgender Weise herzuleite

α-Fenchocarbonsäure

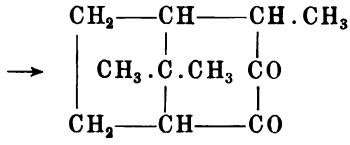


$-H_2O$

Zwischenprodukt



Carbofenchonon

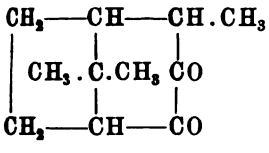


Das Diketon wird in besserer Ausbeute durch trockene Destillatio Salze, sowohl der α- wie der β-Fenchocarbonsäure, gebildet. Derivat eines anderen bicyklischen Ringes wird es später nähe schrieben. Hier interessiert es uns nur deshalb, weil es beim Diger mit Alkali, ähnlich wie Benzil in die Benzilsäure übergeht. β-Fenchocarbonsäure liefert und daher für die Darstellung dieser S als Ausgangsmaterial dient:

---

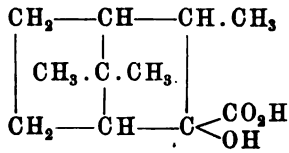
[1]) Ann. Chem. Pharm. **300**, 300 (1898); **315**, 275 (1901).

Carbofenchonon



$\rightleftarrows$

β-Fenchocarbonsäure

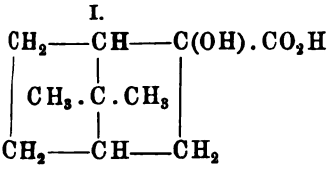


antere Pfeil drückt die rückgängige Reaktion aus.

Die β-Fenchocarbonsäure kristallisiert beim Ausspritzen ihrer ng in wenig Eisessig in undeutlichen Kristallen, die bei 76 bis 77° elzen und weniger rechtsdrehend sind wie die α-Säure. Sie ist ständiger wie diese und liefert beim Destillieren unter gewöhnm Druck, neben Fenchylalkohol, die Anhydrofenchocarbonsäure. akuum scheint sie sich partiell in die α-Säure zu verwandeln.

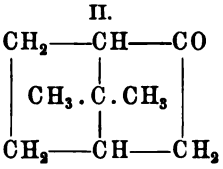
Wie schon S. 161 erwähnt, liefern D-l- und D-d-Fenchen (vgl. auch 20) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zwei isomere Säuren,)xyfenchensäuren, $C_9H_{14}(OH).CO_2H$[1]), welche noch einen elkern enthalten, da sie zu den beiden Fenchocamphoronen weiter iert werden. Für die aus D-l-Fenchen entstehende D-l-Oxyhensäure wurde von Wallach die Konstitution (I.) ermittelt, s daraus erhaltene Fenchocamphoron (II.) zu Apocamphersäure (III.) iert wird:

I.



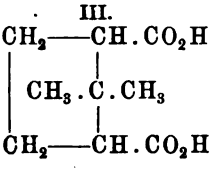
$\rightarrow$

II.



$\rightarrow$

III.



ren ist die Struktur der isomeren aus D-d-Fenchen entstehenden Oxyfenchensäure noch nicht festgestellt.

D-l-Oxyfenchensäure, $C_9H_{14}(OH).CO_2H$, kristallisiert aus n in Blättern, welche bei 152° schmelzen und bildet ein in kaltem er schwer lösliches Kalium- und Ammoniumsalz. Beim Erwärmen cetylchlorid liefert sie ein bei 109 bis 110° schmelzendes Acetylrat, $C_9H_{14}(O.C_2H_3O).CO_2H$, wodurch die alkoholische Oxygruppe eigt wird. In ätherischer Lösung zeigt die D-l-Oxyfenchensäure rehungsvermögen von $[\alpha]_D = -56{,}8$. Ihr optisches Isomere, die

[1]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 284, 333 (1895); 300, 313 (1898); 377 (1898); 315, 285 (1901).

rechts drehen: $[\alpha]_D = +7{,}68$. Das Kaliumsalz ist als die Kaliumsalze der beiden obigen Oxyfenchens L-l-Fenchen zu erhaltende optische Antipode der D- noch nicht dargestellt worden.

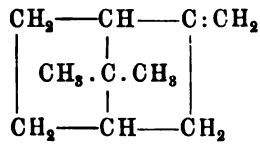
2. Ungesättigte Verbindungen

Die ungesättigten Verbindungen der Fenchong den Fenchenen, $C_{10}H_{16}$, vertreten, welche durch Wa den Fenchylalkoholen bzw. durch Halogenwasserstoffe entsprechenden Fenchylhalogenverbindungen in gleich wie Bornylen und Camphen aus den Borneolen bzw. lichen Haloidäthern; außerdem kennt man einige halog Der Parallelismus zwischen den Bornyl- und Fe äußert sich auch darin, daß die Produkte der gen nicht einheitlich sind. In der Fenchonreihe erwac die Isolierung reiner Substanzen weitere Schwierigke daß die erhaltenen Fenchene, wie Bornylen und Ca sind. Eigentlich kennt man bisher nur einen einzi stoff der Fenchenreihe, nämlich das von Walls D-l-Fenchen, dessen Konstitution sicher festgestellt ist fenchensäure übergeht, welche dann D-d-Fenchocam camphersäure liefert (vgl. S. 1014 und 1019). Aber s ist nicht in ganz reinem Zustande isoliert worden.

Nach dem genannten Forscher[4]) entstehen bei stoffabspaltung aus den Fenchylchloriden (S. 1008) w schiedene Kohlenwasserstoffe des Fenchentypus: Drehungsvermögen der Fenchylchloride bzw. der

doppelte Bindung, möglicherweise auch auf Kernisomerie beruhen, ebe von einer ähnlichen Umlagerung des Doppelkernes, wie bei der lung von Camphen aus Borneol bzw. Bornylchlorid, hervorgerufen t konnte. Um die Konstitution der verschiedenen Fenchene aufklären, ist ein mühevoller oxydativer Abbau derselben nötig, der mit oben genannten Ausnahme noch aussteht.

D-l-Fenchen, $C_{10}H_{16}$, wird aus dem bei niedriger Temperatur D-l-Fenchylalkohol mit Phosphorchlorid erhaltenen D-l-Fenchylrid durch Erhitzen mit Anilin oder Chinolin gewonnen. Ein reineres -Fenchen kann man durch fraktionierte Oxydation des aus niedrig hendem Fenchylchlorid erhaltenen Gemenges mit D-d-Fenchen, mit ampermanganat in der Kälte erhalten[1]). Dieses wird nämlich ter angegriffen als jenes. D-l-Fenchen siedet bei 154 bis 156° und t das spez. Gew. 0,8665. Das Drehungsvermögen ist variierend, rde aber von Wallach zu höchstens $\alpha_D = -15{,}3°$ beobachtet. r Körper besteht der Oxydation nach (s. oben), wenigstens zum ßten Teile aus dem Kohlenwasserstoff[2]):



Durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure geht D-l-Fenchen das

D-d-Fenchen, $C_{10}H_{16}$, über. Dieses wird auch aus dem rechtshenden D-d-Fenchylchlorid erhalten, welches bei höherer Temperatur s D-l-Fenchylalkohol entsteht[3]); α_D ist bei verschiedenen Präparaten schieden, erreicht aber zuweilen den Betrag von $+21°$[4]). D-dchen gibt bei der Oxydation die S. 1020 beschriebene D-d-Oxychensäure.

Ein Chlorfenchen, $C_{10}H_{15}Cl$, erhielten Gardner und Cockrn[5]) neben den zwei sogenannten Chlorfenchenhydrochloriden, $H_{16}Cl_2$, bei längerer Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf chon bei 35 bis 40°. Es ist fest, siedet bei 190 bis 192° und ist tsdrehend. Die Konstitution dieses Körpers ist ebensowenig bekannt, die des

Bromfenchens, $C_{10}H_{15}Br$, welches nach Czerny[6]) bei der Einung von Zinkstaub und Eisessig auf das S. 1009 erwähnte Tribromhan entsteht. Es bildet aus verdünntem Alkohol campherähnliche talle vom Schmelzp. 115 bis 116°, und ist leicht sublimierbar.

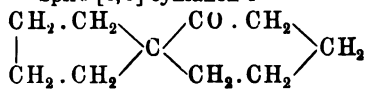
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **302**, 380 (1898). — [2]) Ibid. **315**, 299 (1901). — id. **315**, 281 (1901). — [4]) Ibid. **302**, 382 (1898). — [5]) Journ. Chem. Soc. 704 (1898). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2294 (1900).

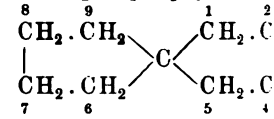
B. Verbindungen mit einem kombinierten Fün Sechsring.

In dieser Klasse begegnen wir zum erstenmal einem bic Kern, welcher nur ein einziges für die beiden Ringsysteme sames Kohlenstoffatom enthält. Für diese Anordnung der l v. Baeyer[1]) die Bezeichnung „*Spirocyklane*" (von *spira*, die vorgeschlagen. Um die Weite der beteiligten Ringe anzugeben, wir das von dem genannten Forscher für die übrigen bic Systeme angewandte Nomenklaturprinzip vor. Es soll dahe zahl der Kohlenstoffatome, welche in den beiden an dem gen Kohlenstoff gebundenen Brücken (Ringelemente) vorhanden si zwei in eckige Klammern eingeschlossene Zahlen angegebe Bei der Numerierung verfährt man dann nach dem allgemein v. Baeyers, mit der durch das Vorhandensein des quaternär nen Kohlenstoffatoms bedingten Veränderung, daß die Nur an dem zum letzteren nächstliegenden Kohlenstoffatom des Ringes beginnend, zuerst diesen Ring und dann den kürzer läuft. Der Körper I., welcher sich von dem Stammkohlenwas herleitet, wird daher als Spiro-[4,5]-cyklanon-1 bezeichnet:

Spiro-[4, 5]-cyklanon-1

I. 

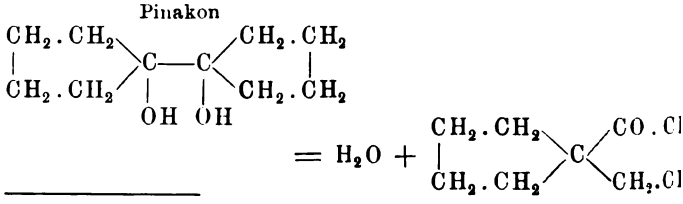
Spiro-[4, 5]-cyklan

II. 

1. Gruppe des Spiro-[4,5]-cyklans.

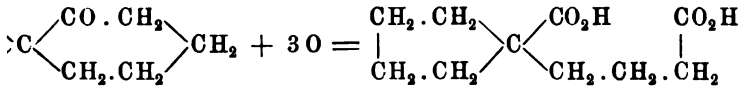
Die einzige hierher gehörige Verbindung ist das oben a Spiro-[4,5]-cyklanon-1, $C_{10}H_{16}O$, welches Meiser[2]) bei des Dicyklopentanpinakons mit verdünnter Schwefelsäure erhie Die normal verlaufende Pinakolinumlagerung führt hier zu eines Spiroringes:

Pinakon



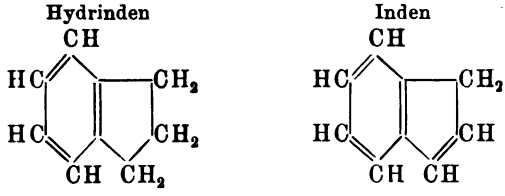
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3771 (1900). — [2]) Ibid. (1899).

altene Spiro-[4,5]-cyklanon ist ein schwach gelb gefärbtes, dickes Öl, welches intensiv nach Pfefferminze riecht und Kaliumanat sowie Brom entfärbt, letzteres unter Entbindung von sserstoff. Es siedet bei 225 bis 227° unter geringer Zersetzung, 95 mm Druck unzersetzt bei 105 bis 108°. Das Oxim, NOH, bildet sechsseitige, schimmernde Blättchen, die unscharf , 55 bis 60° schmelzen, vielleicht weil der Körper in mehreren isch isomeren Formen existiert. Bei der Oxydation mit Salpeterfert das Spirocyklanon, neben Bernsteinsäure, die Cyklopentan-1-carbonsäure-1:



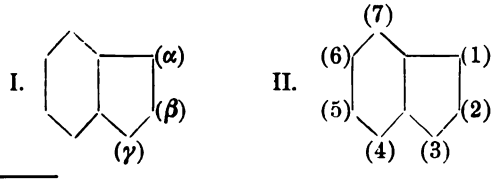
2. Gruppe des Bicyklo-[0,3,4]-nonans.

völlig gesättigte Stammkohlenwasserstoff dieser Gruppe, das -[0,3,4]-nonan, C_9H_{16}, stellt das bei 163 bis 164° siedende dro-hydrinden dar, welches von Eijkman[1]) durch die ethode (S. 391) erhalten worden ist. Als niedere Hydrierungsreten uns entgegen die Stammkohlenwasserstoffe der wichtigen des Hydrindens und Indens:



beide den Benzolring enthalten und daher zu den kondensierten erbindungen gehören. Zugleich ist in ihnen auch das Bruchss Cyklopentan- bzw. Cyklopentenringes vorhanden. Wie aus genden ersichtlich, besitzen sie daher zum Teil alicyklischen er und werden aus diesem Grunde hier behandelt.

Bezeichnung der Derivate erfolgt entweder nach dem älteren (I.), oder nach der bei komplizierteren Verbindungen rationelleren ung (II.), welche von Moschner[2]) vorgeschlagen worden ist:



Chem. Centralbl. 1903, II, 989. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 0).

darstellbaren Derivate durch ein ähnliches
welches echten Benzolabkömmlingen eigen ist

Hydrinden, C_9H_{10}, wurde zuerst 1
Spilker[1]) durch Hydrierung von Inden mit
gewonnen:

$$C_9H_8 + 2H = C_9H_1$$

Dieselben Forscher[2]) fanden es einige Jahre s
kohlenteer fertig gebildet vor und lehrten e
Die bei 155 bis 185° siedenden Anteile wurd
konzentrierter Schwefelsäure angerührt und d
Cumaronharz destilliert; aus der Fraktion 16
gemengte Cumaron mittels der Pikrinsäure
restierenden Kohlenwasserstoffe abgeblasen,
Schwefelsäure von den verharzenden Bestandte
Überführung in die Sulfonsäure[4]) sowie Spalt
Vermittelst der Sulfonsäure wurde das Hydrind
aus dem Rohcumol isoliert.

Hydrinden ist ein bei 177° siedendes Öl
Gewicht $D_4^4 = 0{,}9732$, $D_{15}^{15} = 0{,}9645$ zeig
Tetrahydronaphtalin, beim längeren Aufbewah

Als Substitutionsprodukte des Hydrinden
von 1 Mol. Brom an Inden entstehende Ind
oder Dibrom-1,2-hydrinden aufzufassen
schmilzt (Krämer und Spilker[7]). Damit i
hydrinden, welches durch Substitution von
steht; da es bei der Destillation in Bromind
wasserstoff zerfällt, besitzt es wahrscheinlich d

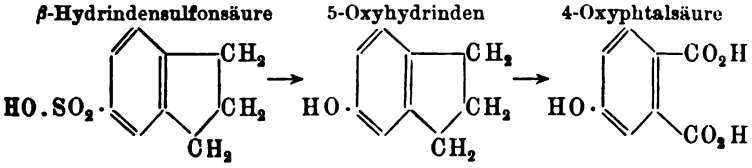
Das Dichlor-1,2-hydrinden, $C_9H_8Cl_2$, welches durch Addition von Chlor an Inden bei 0° entsteht, ist ein öliger Körper, welcher leicht Chlorwasserstoff abgibt (Spilker[1]).

Beim Schütteln von Hydrinden mit der doppelten Menge konzentrierter Schwefelsäure unter Abkühlung, geht der Kohlenwasserstoff in zwei Sulfonsäuren, $C_9H_9.SO_2OH$, über, welche von ihrem Entdecker (Spilker[2]) als α- und β-Hydrindensulfonsäuren bezeichnet wurden.

α-Hydrindensulfonsäure ist in verdünnter Schwefelsäure löslicher. Sie bildet ein Amid, welches bei 91 bis 92° schmilzt.

β-Hydrindensulfonsäure bleibt beim Eintragen des Sulfonierungsgemisches in wenig Wasser ungelöst (Spilker). Das Chlorid, $C_9H_9.SO_2Cl$, schmilzt bei 47°, das Amid, $C_9H_9.SO_2NH_2$, bei 135°. Diese Sulfonsäure geht beim Schmelzen mit Kali in ein bei 255° siedendes Oxyhydrinden, $C_9H_9.OH$, vom Schmelzp. 55° über, welches bei der Oxydation zu 4-Oxy-phtalsäure abgebaut wird. Es sind daher die β-Sulfonsäure und das Oxyhydrinden 5-Derivate des Hydrindens, und sie besitzen die folgende Konstitution (Moschner[3]):

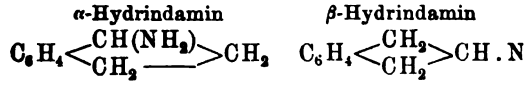
β-Hydrindensulfonsäure 5-Oxyhydrinden 4-Oxyphtalsäure



2. Aminoderivate des Hydrindens.

Von den an den Fünfring substituierten Aminoderivaten des Hydrindens sind zwei Strukturisomeren möglich:

α-Hydrindamin β-Hydrindamin



α-Hydrindamin, α- oder 1-Aminohydrinden, $C_9H_9.NH_2$, wurde zuerst von König[4]) bei der Reduktion des Oxims des α-Hydrindons als anilinähnlich riechendes, bei 220,5° unter 747 mm Druck siedendes Öl erhalten. Es bildet beständige Salze. Das Hydrochlorid, $C_9H_{11}N.HCl$, schmilzt bei 208°, das Sulfat, $(C_9H_{11}N)_2H_2SO_4$, bei 256 bis 257° unter Zersetzung, das Acetat[5]), $C_9H_{11}N.C_2H_4O_2$, welches in schönen, durchsichtigen, wasserhaltigen Prismen kristallisiert, in wasserfreiem Zustande bei 113 bis 115°.

Mit Benzoylchlorid und Alkali reagiert Hydrindamin leicht unter Bildung eines Benzoylderivates, $C_9H_9.NH.CO.C_6H_5$, welches bei

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 1541 (1893). — [2]) Ibid. 26, 1539 (1893). — [3]) Ibid. 33, 739 (1900). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 275, 348 (1893). — [5]) Revis und Kipping, Journ. Chem. Soc. 71, 251 (1897).

Die Spaltung wurde von Kipping und s
geführt, und zwar durch Kombination der Base m
Camphersulfonsäure, d-Brom- und d-Chlorcamph
cis-π-Camphansäure. Die dabei beobachtete Eige
jede der beiden aktiven Komponenten der Base n
Säuren zu zwei verschiedenen Salzen zusammen
darauf zurückführen, daß die d-Brom- und d-Ch
selbst in (tautomeren) Modifikationen auftreten [2]).

Das strukturisomere β-Hydrindamin,
hydrinden, $C_9H_9.NH_2$, ist nur wenig untersuch
Reduktion des Oxims des β-Hydrindons [3]).

β-Methyl-α-aminohydrinden, CH_3
Kipping und Clarke [4]) durch Behandlung des
α-hydrindons mit Natriumamalgam und Essigsä
riechende, dem α-Aminohydrinden ähnliche Flüssi
stark basisch ist und aus der Luft Kohlensäure a

β-Methyl-α-amino-hydrinden kann der T
optisch aktiven Komponenten existieren, welche
Symbole erläutert werden können ($C_6H_4 = X$; N

$$1.\ X\overset{YZ}{\frown};\quad 2.\ \overset{ZY}{\frown}X;\quad 3.\ X\frac{Y}{Z};$$

Von diesen Stereomeren treten 1. und 2., sowi
racemischen Mischungen zusammen, deren Salze
kalische Eigenschaften zeigen. Dies wurde von Ki
sowie von Kipping und Tattersall [6]) experimer

fraktionierte Kristallisation des rohen Hydrochlorids wurden zwei verschiedene Fraktionen erhalten, die sich bei 252 bzw. etwa 225° zersetzen. Die entsprechenden Benzoylverbindungen, $CH_3.C_9H_8.NH.CO.C_6H_5$, der beiden äußerlich kompensierten Basen, welche d-l-Methylhydrindamin und Neo-d-l-methylhydrindamin bezeichnet wurden, schmelzen, die des ersteren bei 151°, die des letzteren bei 169°.

Durch Behandlung des d-l-Methylhydrindamins mit d-Brom- bzw. d-Chlorcamphersulfonsäure ließ sich die inaktive Base in die aktiven Komponenten spalten. Außerdem treten hier ähnliche Erscheinungen wie die unter α-Hydrindamin geschilderten auf.

3. Alkohole des Hydrindens.

α- oder Oxy-1-hydrinden, $C_9H_9.OH$, entsteht durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid des Amino-1-hydrindens (König[1]):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(NH_2)\\CH_2\end{matrix}>CH_2 + NO.OH = C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)\\CH_2\end{matrix}>CH_2 + N_2 + H_2O.$$

Es ist eine naphtalinähnlich riechende, mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz, welche bei 54 bis 54,5° schmilzt und bei etwa 220° unter Wasserabspaltung siedet.

Halogenderivate des isomeren Oxy-2-hydrindens entstehen, wie Krämer und Spilker[2]) fanden, beim Kochen von Dichlor-1,2- bzw. Dibrom-1,2-hydrinden mit Wasser oder wässerigem Alkohol. Dabei wird das Halogenatom in der Stellung 2 (Heusler und Schiefer[3]) durch Hydroxyl ersetzt, unter Bildung von Hydrindenoxychlorid oder Chlor-1-oxy-2-hydrinden, $C_9H_8Cl.OH$, bzw. Hydrindenoxybromid oder Brom-1-oxy-2-hydrinden, $C_9H_8Br.OH$. Ersteres schmilzt bei 128 bis 129°, letzteres bei 130 bis 131°.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Bromoxyhydrinden entsteht ein Alkin, das Amino-1-oxy-2-hydrinden (Spilker):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CHCl\\CH_2\end{matrix}>CH.OH + 2NH_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CH(NH_2)\\CH_2\end{matrix}>CH.OH + NH_4Cl,$$

eine starke Base, welche bei 132 bis 133° schmilzt und durch Einwirkung von salpetriger Säure in den

Hydrindenglykol oder das Dioxy-1,2-hydrinden, $C_9H_8(OH)_2$, übergeht. Dieser Körper wird auch durch Oxydation des in dem Stein-

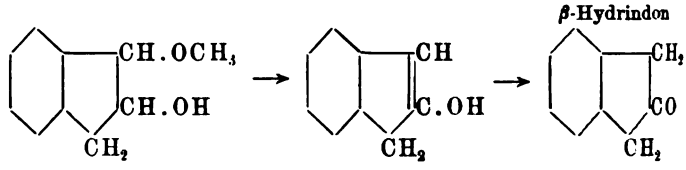
[1]) Ann. Chem. Pharm. 275, 349 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 3280 (1890); Spilker, ibid. 26, 1541 (1893). — [3]) Ibid. 32, 28 (1899).

kohlenteer enthaltenen, cumaronhaltigen Rohindens gebildet (Heusler und Schiefer[1]):

Inden Hydrindenglykol

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\CH_2\end{matrix}\rangle CH + O + H_2O = C_6H_4\langle\begin{matrix}CH(OH)\\CH_2\end{matrix}\rangle CH.OH,$$

sowie, in Form seines Methyläthers, $C_9H_8(OH).O.CH_3$, bei der Einwirkung von Natriummethylat auf das obengenannte Chlor-1-oxy-2-hydrinden. Der Glykol kristallisiert aus Benzol in bei 98 bis 99° schmelzenden Nadeln. Der Methyläther ist ein zähes, unter 13,5 mm Druck bei 150 bis 151° siedendes Öl, welches beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure β-Hydrindon liefert:



4. Ketoderivate des Hydrindens.

Von den Verbindungen dieser Gattung sind folgende fünf theoretisch möglich:

α-Ketohydrinden β-Ketohydrinden αβ-Diketohydrinden

I. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}\rangle CH_2$ II. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\rangle CO$ III. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}\rangle CO$

αα-Diketohydrinden Triketohydrinden

IV. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle CH_2$ V. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle CO$;

nur die den Formeln I., II. und IV. und V. entsprechenden Körper sind bisher dargestellt worden.

α- oder Keto-1-hydrinden, C_9H_8O, wurde zuerst von Hausmann[2]) erhalten und zwar durch vorsichtiges Erwärmen von o-Cyanbenzylessigester mit konzentrierter Salzsäure:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CN\\CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5\end{matrix} + 2H_2O$$
$$= C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}\rangle CH_2 + NH_3 + CO_2 + C_2H_5.OH.$$

Dabei wird wohl zuerst o-Hydrozimtcarbonsäure gebildet, welche eine Kondensation unterliegt. Dementsprechend entsteht α-Hydrindon auch bei der trockenen Destillation der letzteren Säure (König[3]):

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO_2H\\CH_2.CH_2.CO_2H\end{matrix} = CO_2 + H_2O + C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}\rangle CH_2.$$

---

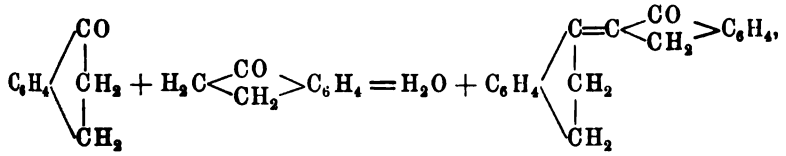
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 28 (1899). — [2]) Ibid. **22**, 2019 (1889). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 341 (1893).

α-Hydrindon ist in Wasser löslich, kristallisiert in rhomboëdrischen Tafeln vom Schmelzp. 40 bis 41° und siedet bei 243 bis 245°. Salpetersäure oxydiert es zu Phtalsäure.

Das Oxim des α-Hydrindons, $C_9H_8:NOH$, schmilzt bei 146°, das Phenylhydrazon, $C_9H_8:N_2H.C_6H_5$, bei 130 bis 131°. Ersteres wird zu α-Hydrindamin (S. 1025) reduziert; wird die ätherische Lösung längere Zeit mit Phosphorpentachlorid gekocht, so geht das Oxim in das isomere Hydrocarbostyril über.

Durch Einwirkung von Semicarbazid bzw. Hydrazin auf α-Hydrindon entstehen das Semicarbazon, $C_9H_8:N.NH.CO.NH_2$, welches aus verdünnter Essigsäure mit 7 Molen Wasser kristallisiert und wasserfrei bei 239° unter Zersetzung schmilzt, sowie das Ketazin, $C_9H_8:N.N:C_9H_8$, vom Schmelzp. 164 bis 165° (Revis und Kipping[1]).

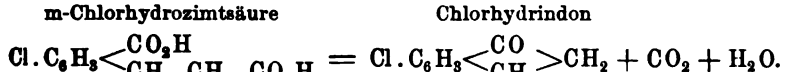
Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) liefert α-Hydrindon, neben Truxen, Anhydrobis-α-hydrindon:



welches bei 142 bis 143° schmilzt (Kipping[2]).

Halogenisierte α-Hydrindone, welche die Halogenatome in dem Benzolkern enthalten, sind durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf halogenisierte Hydrozimtsäuren erhalten worden[3]), z. B.:

m-Chlorhydrozimtsäure Chlorhydrindon



Dagegen erhält man halogenisierte α-Hydrindone mit den Substituenten in dem Cyklopentanring sowohl durch Einwirknng von Chlor und Brom auf das Hydrindon[4]), als auch durch Addition von Halogen an das ungesättigte Indenon[5]).

Isonitroso-α-hydrindon, $C_9H_6(NOH)O$, entsteht bei der Einwirkung von Isoamylnitrit und konzentrierter Salzsäure auf die alkoholische Lösung des Hydrindons (Gabriel und Stelzner[6]):

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 71, 241 (1897). — [2]) Ibid. 65, 496 (1894); vgl. Revis und Kipping, 71, 238 (1897). — [3]) Miller und Rohde, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 1891 (1890); Miersch, ibid. 25, 2110 (1892). — [4]) Hausmann, ibid. 22, 2025 (1889); König, Ann. Chem. Pharm. 275, 346 (1893); Kipping, Journ. Chem. Soc. 65, 500 (1894); Kipping und Revis, ibid. 71, 243 (1897). — [5]) Zincke und Fröhlich, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2053, 2894 (1887); Zincke und Günther, Ann. Chem. Pharm. 272, 268 (1893); Roser und Haselhoff, ibid. 247, 145 (1888). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 2604 (1896); vgl. Kipping, Journ. Chem. Soc. 65, 492 (1894).

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}>CH_2 + NO.OC_5H_{11}$$
$$= C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}>$$

Es kristallisiert aus Alkohol in Nadeln, welch
setzung schmelzen. Von Zinnchlorür und Sal
beständigen Amino-2-hydrindon-1, $C_9H_7($
Hydrochlorid mit Kaliumcyanat das entspr
$C_9H_7(NH.CO.NH_2)O$, vom Schmelzp. 210 bis

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}>CH.NH_2 + CO:NH = C_6H_4<$$

β-Hydrindon oder Hydrindon-2, C_9
von Benedikt[1]) und von Schad[2]) durch
Calciumsalzes von o-Phenyldiessigsäure erhalt

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CO.O\\CH_2.CO.O\end{matrix}>Ca = C_6H_4<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$$

Ferner entsteht es durch Kochen von Hydrinc
(S. 1028) mit verdünnter Schwefelsäure[3]), s
Spaltung seines durch Reduktion von β-Nitrc
(Wallach und Beschke[4]). Es bildet farblo
welche bei 61° schmelzen, siedet unter Zers
und zersetzt sich beim Aufbewahren an der L
haltbar. Das Oxim, $C_9H_8(NOH)$, schmilzt
hydrazon, $C_9H_8:N_2H.C_6H_5$, bei 120°.

Beim Eintragen von β-Hydrindon in rauc
guter Kühlung wird Nitro-5-hydrindo
gebildet, welches aus Alkohol in goldglänzen
stallisiert, die bei 141 bis 141,5° schmelzen.

β-Hydrindon geht beim Stehen mit einer v
schen Lösung von Natriumhydroxyd in An
über:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CO + H_2C<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>C_6H_4$$
$$= H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}C\\C\end{matrix}$$

Dieselbe Verbindung entsteht auch als Nebenpr
des β-Hydrindons aus Hydrindenglykolmono
Sie tritt aus Chloroform in Kristallen auf, die
[Heusler und Schieffer[3])].

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 353 (1893). —
Ges. **26**, 222 (1893). — [3]) Heusler und Schief
[4]) Ann. Chem. Pharm. **336**, 1 (1904).

Wie das β-Ketohydrinden (vgl. oben) entsteht das homologe **Methyl-1-keto-2-hydrinden**, $C_9H_7(CH_3)O$, aus dem entsprechenden Methyl-1-nitro-2-inden bei der Reduktion. Es bildet Tafeln, die bei 62 bis 63° schmelzen (Wallach und Beschke).

$\alpha\gamma$-Diketohydrinden, $C_9H_6O_2$, Indandion-1,3 wurde zuerst von W. Wislicenus[1]) beim Verseifen von Diketohydrindencarbonsäureester mit Alkalien oder verdünnten Säuren[2]) erhalten. Letzterer Ester entsteht durch Kondensation von Phtalsäureester mit Essigester in Gegenwart von Natrium oder Natriumäthylat:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.O.C_2H_5\\CO.O.C_2H_5\end{matrix} + H_2CH.CO_2C_2H_5$$
$$= C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH.CO_2C_2H_5 + 2\,C_2H_5.OH.$$

Der Ester, welcher in feinen gelben Nädelchen kristallisiert, zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren, am besten beim Digerieren der angesäuerten wässerigen Lösung auf dem Wasserbade oder durch Lösen der Natriumverbindung in wenig heißem Wasser, Abkühlen auf 70 bis 75° und Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure[3]) nach folgender Gleichung[4]):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH.CO_2C_2H_5 + H_2O$$
$$= C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH_2 + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Das Diketohydrinden kristallisiert in farblosen, glänzenden Nädelchen, die bei 129 bis 130° unter Zersetzung schmelzen und von verdünnten Alkalien oder Soda mit intensiv gelber Farbe aufgenommen werden. Diazobenzolchlorid erzeugt das 2-Phenylhydrazon des Triketohydrindens, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C:N_2H.C_6H_5$, Benzaldehyd die bei 151 bis 152° schmelzende Benzylidenverbindung, $C_6H_4(CO)_2C:CH.C_6H_5$.

Das Dioxim, $C_9H_6(NOH)_2$, bildet haarfeine Nädelchen, die sich bei 225° zersetzen. Mit salzsaurem Phenylhydrazin entsteht das Monophenylhydrazon, $C_9H_6O(N_2H.C_6H_5)$, vom Schmelzp. 162 bis 163°, mit freiem Phenylhydrazin das hell fleischrote Diphenylhydrazon, $C_9H_6(N_2H.C_6H_5)_2$, welches bei 171° schmilzt.

Isonitrosodiketohydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C:NOH$, welches das Monoxim des Triketohydrindens darstellt, entsteht auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer alkalischen, mit Natriumnitrit versetzten

[1]) Ann. Chem. Pharm. **246**, 351 (1888); Wislicenus und Kötzle, ibid. **252**, 72 (1889). — [2]) Vgl. Gabriel und Neumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 954 (1893). — [3]) Kaufmann, ibid. **30**, 385 (1897). — [4]) Über andere Bildungsmethoden vgl. Gabriel und Leupold, ibid. **31**, 1166 (1898); Schmidt, ibid. **33**, 546 (1900); Schloßberg, ibid. **33**, 2428 (1900); Flatow, ibid. **34**, 2147 (1901).

Lösung von Diketohydrinden. Es bildet aus Eisessig dreieckige Blättchen, die bei 197 bis 198° schmelzen. Hydroxylamin führt es in das Trioxim, $C_6H_4(C:NOH)_2>C:NOH$, über, einen Körper vom Schmelzpunkt 197°.

Die Wasserstoffatome der Methylengruppe im Diketohydrinden sind leicht substituierbar. Von den Halogenderivaten seien folgende erwähnt:

Chlor-2-diketohydrinden[1]) oder Chloroxyindon (Chlorindenolon), $C_9H_5ClO_2$, kristallisiert in breiten, atlasglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 114°.

Dichlor-2,2-diketohydrinden, $C_9H_4Cl_2O_2$, bildet glänzende Blättchen oder viereckige Tafeln, die bei 125° schmelzen[1]). Es wird von verdünnter Natronlauge zu Phtalsäure und Formaldehyd:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CCl_2 + 4\,NaOH = C_6H_4<\begin{matrix}CO_2Na\\CO_2Na\end{matrix} + CH_2O + 2\,NaCl + H_2O,$$

von alkoholischem Kali zu ω-Dichloracetophenoncarbonsäure aufgespalten:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CCl_2 + KOH = C_6H_4<\begin{matrix}CO.CHCl_2\\CO_2K\end{matrix}$$

Dibrom-2,2-diketohydrinden, $C_9H_4Br_2O_2$, bildet aus Essigsäure dicke weiße Blättchen vom Schmelzp. 176°. Es entsteht durch Einwirkung von Brom auf Diketohydrinden (Wislicenus), bei der Oxydation von Dibromketooxyhydrindensäure (Zincke und Gerland[1]), sowie von Brom auf das Monobrom-2-diketohydrinden (Bromoxyindon), $C_9H_5BrO_2$, in welches es durch Alkalien wieder zurückverwandelbar ist:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CBr_2 \underset{Br_2}{\overset{KOH}{\rightleftarrows}} C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CHBr \text{ bzw. } C_6H_4<\begin{matrix}CO-\\C(OH)=\end{matrix}>CBr.$$

Neben dem letzgenannten entsteht durch Alkalien Phtalsäure.

Chlor-2-brom-2-diketohydrinden, $C_9H_4ClBrO_2$, aus Chlor-2-diketohydrinden mit Brom bzw. Brom-2-diketohydrinden mit Chlor, kristallisiert in glänzenden, bei 147° schmelzenden Blättchen.

Wird das Diketohydrinden auf 120 bis 125° erhitzt, oder kocht man es mit Wasser, so treten 2 Mol. unter Wasserabspaltung zusammen, unter Bildung des Anhydrobisdiketohydrindens (Wislicenus und Kötzle[2]):

---

[1]) Zincke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1271 (1887); Derselbe und Gerland, ibid. **20**, 3216 (1887); **21**, 2384 (1888); Roser und Haselhoff, Ann. Chem. Pharm. **247**, 149 (1888). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **252**, 78 (1889); vgl. auch ibid. **277**, 371 (1894), sowie Gabriel und Leupold, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1165 (1898); Schmidt, ibid. **33**, 546 (1900); Landau, ibid. **33**, 2441 (1900).

$$H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}CH_2 + OC{<}\begin{matrix}C_6H_4\\CH_2\end{matrix}{>}CO$$
$$= H_2O + C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}C:C{<}\begin{matrix}C_6H_4\\CH_2\end{matrix}{>}CO.$$

-istallisiert in schwerlöslichen, geblichen Tafeln, welche bei 206 08° unter Zersetzung schmelzen, verbindet sich mit Basen zu iiv rot bis violett gefärbten Salzen und färbt Wolle in schwach m Bade violettrot mit stumpfem Ton. Beim Erhitzen mit Anilin anderen aromatischen, primären Aminen in Eisessiglösung ent- i blaue Farbstoffe (Liebermann[1]). Phenylhydrazin liefert ein)phenylhydrazon, $C_{18}H_{10}O_2(N_2H.C_6H_5)$[2]).

Methyl-2-diketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2CH.CH_3$, ein Homologe iketohydrindens, wird, ähnlich wie letzteres, aus Phtalsäureester Propionsäureester gewonnen. Es bildet aus Ligroin spießige n, welche bei 84 bis 85° schmelzen und in Alkalien mit roter löslich sind. Das Dioxim, $C_9H_5(CH_3)(NOH)_2$, schmilzt bei bis 117° unter Gasentwickelung (W. Wislicenus und Kötzle). ßt sich zu einer Bisdiketoverbindung nicht kondensieren.

Dimethyl-2,2-diketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)_2$, entsteht Einwirkung von Methyljodid auf die Natriumverbindung der vor- enden Substanz oder auf das Natriumsalz der Diketohydrinden- bonsäure[3]). Der Körper bildet aus verdünntem Alkohol Nädel- die bei 107 bis 108° schmelzen und bei 258° fast unzersetzt lieren.

Durch Einwirkung von Ketonen auf Phtalsäurester in Gegenwart Natriumäthylat entstehen, wie Schwerin[4]) fand, 2-Acylderivate iketohydrindens, z. B.:

$$<\begin{matrix}CO_2R\\CO_2R\end{matrix} + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}CH.CO.CH_3 + 2\,ROH.$$

Das gebildete Acetyl-2-diketohydrinden[5]) bildet gelbe, bei schmelzende Nadeln, die in Alkalien, schwieriger in Sodalösung, gelber Farbe löslich sind. Das Phenylhydrazon, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, ilzt beim schnellen Erhitzen bei 184 bis 185°.

Benzoyl-2-diketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2CH.CO.C_6H_5$, ilzt bei 108, das Propionyl-2-diketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2CH.C_2H_5$, bei 103°.

Das $\alpha\beta$-Diketohydrinden, $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}{>}CO$, ist nicht in freiem nde bekannt. Sein 2-Monoxim stellt das S. 1029 erwähnte Iso- roso-α-hydrindon dar.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 3138 (1897). — [2]) Hoyer, ibid. **34**, 3269). — [3]) Gabriel und Neumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 954). — [4]) Ibid. **27**, 104 (1894). — [5]) Vgl. auch Bülow und Deseniss, **37**, 4379 (1904).

αβγ-Triketohydrinden oder Indantrion-1,2,3, $C_6H_4(($ erhielt Kaufmann[1]) durch Oxydation der alkalischen Lösu αγ-Diketohydrindens mit 3 proz. Hydroperoxydlösung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH_2 + 2\,H_2O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CO + 3\,H_2($$

Es kristallisiert aus Eisessig in braungelben Blättchen, welche bis 206° unter Zersetzung schmelzen. Sein Monoxim stellt d nitroso-αγ-diketohydrinden dar (S. 1031). Auch das Trioxim oben (S. 1032) erwähnt.

5. Carbonsäuren des Hydrindens.

Hydrinden-β- oder -2-carbonsäure, $C_{10}H_{10}O_2$, od drindonaphtencarbonsäure wurde von v. Baeyer und jun.[2]) durch Einwirkung von o-Xylylenbromid auf Natriummalo ester und Kohlendioxydabspaltung aus der bei 199° schmelzend drinden-2,2-dicarbonsäure erhalten:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + Na_2C<\begin{matrix}CO_2R\\CO_2R\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO_2\\CO_2\end{matrix}$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} = CO_2 + C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH.CO_2$$

Die Hydrindencarbonsäure entsteht ferner auch aus o-X bromid und Natracetessigester und Verseifen des zuerst gebi unter 21 mm Druck bei 185 bis 190° siedenden Acetyl-2-hydrin carbonsäureesters mit alkoholischem Kali:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO.CH_3\end{matrix} + 2\,H_2O$$
$$= C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH.CO_2H + CH_3.CO_2H + C_2H_5$$

Nebenbei[3]) entsteht das bei 164 bis 168° (Druck 47 mm) si Acetyl-2-hydrinden, $C_{11}H_{12}O$, dessen Semicarbazon, $C_{12}H$ bei 178° schmilzt.

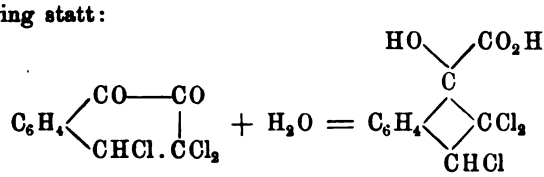
Hydrindencarbonsäure kristallisiert aus siedendem Wass büschelig vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 130°, die unzersetzt fl sind. Kaliumpermanganat oxydiert sie zu o-Phenylglyoxylc säure[4]):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH.CO_2H \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO.CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 387 (1897). — [2]) Ibid. **17**, 122 (Perkin jun., Journ. Chem. Soc. **53**, 7 (1888). — [3]) Scherke, I deutsch. chem. Ges. **18**, 378 (1885); Perkin und Revay, Journ. Soc. **65**, 240 (1894); Ssolonina, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1209 (Chem. Centralbl. 1905, I, 342. — [4]) Scherke, Ber. d. deutsch. chem **18**, 378 (1885).

Ein Derivat der Hydrindencarbonsäure-1 stellt die Trichlor-2,2,3-1-hydrindencarbonsäure-1, $C_{10}H_7Cl_3O_3$, dar, welche Zincke[1]) h Auflösen von Trichlordiketohydronaphtalin in kalter Natronlauge lt. Dabei findet eine Umlagerung des hydrierten Benzolringes in Fünfring statt:



Säure ist ölig, bildet aber einen Methylester, $C_{10}H_6Cl_3O_3.CH_3$, cher gut kristallisiert, bei 150° schmilzt und von Chromsäure zu chlorhydrindon oxydiert wird. Die mit Acetylchlorid entstehende etylverbindung, $C_9H_5Cl_3(O.C_2H_3O).CO.OCH_3$, vom Schmelzkt 114 bis 115° zeigt die Hydroxylgruppe in der Verbindung an.

Auch halogenisierte Derivate der Oxy-1-hydrindon-3-carbonsäure d von Zincke[2]) dargestellt worden.

Methyl-1-hydrindencarbonsäure-2, $C_9H_8(CH_3).CO_2H$, entlt durch Hydrierung von Methyl-1-indencarbonsäure-2 mit Natriumlgam (Roser[3]). Sie siedet unzersetzt bei 300 bis 310° und krisiert aus Wasser in kleinen, bei 80° schmelzenden Nadeln.

B. Die Indengruppe.

Die Verbindungen dieser Gruppe, welche sich von dem Inden oder ocyklopentadiën herleiten, sind zugleich Benzolderivate und ungtigte alicyklische Verbindungen, da sie einerseits den Benzolring, rerseits in dem Fünfring eine doppelte Bindung enthalten. Sie alten sich daher wie die Derivate des Dihydronaphtalins (S. 74), aber beständiger wie diese. Dies geht unter anderem daraus herdaß das Inden selbst ein nie fehlender Bestandteil des Steinkohlen- ist.

Inden, C_9H_8, wurde von Krämer und Spilker[4]) aus der bei 176 .82° siedenden Steinkohlenteerölfraktion abgeschieden, und zwar als der Pikrinsäureverbindung. Neben Hydrinden (S. 1024) entt es aus dem **Parainden**, $(C_9H_8)x$, eine weiße, bei 210° schmelzende se, welche durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf nhaltigen Benzol gebildet wird, durch trockene Destillation[5]).

---

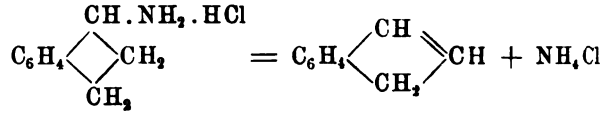
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2894 (1887). — [2]) Ibid. **21**, 491 3]); Zincke und Fröhlich, ibid. **20**, 2894 (1887); Zincke und Kegel, **21**, 1042 (1888); Zincke und Gerland, ibid. **21**, 2382 (1888); Zincke Arnst, Ann. Chem. Pharm. **267**, 319 (1892); Zincke und Engelhart, **283**, 341 (1894). — [3]) Ibid. **247**, 165 (1888). — [4]) Ber. d. deutsch. n. Ges. **23**, 3276 (1890). — [5]) Krämer und Spilker, ibid. **33**, 2261 D).

Synthetisch erhielten Perkin jun. und Revay[1]) das Inden trockenen Destillation von hydrindencarbonsaurem Baryum Säure durch folgende Übergänge aus o-Xylylenbromid erhältli

$$C_6H_4{<}^{CH_2Br}_{CH_2Br} + Na_2C.(CO_2R)_2 \longrightarrow C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}C{<}$$

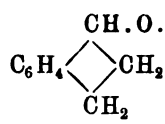
$$\longrightarrow C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH.CO_2H \longrightarrow C_6H_4{<}^{CH}_{CH_2}{>}CH + H_2$$

Eine andere Synthese beruht auf der trockenen Destillation sauren Salzes von Hydrindamin, das ebenfalls der totalen Syn gänglich ist (Kipping und Hall[2]):



Inden ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche bei 179,5 b siedet und das spez. Gew. $D_4^4 = 1{,}0059$ zeigt. Brom wir blicklich addiert, verdünnte Salpetersäure liefert Phtalsäu Natrium und Alkohol wird Inden zu Hydrinden hydriert. permanganat oxydiert es zu Hydrindenglykol (S. 1027).

Die ungesättigte Natur des Indens wird außer durch die g Reaktionen dadurch erwiesen, daß es, mit Schwefelsäure v behandelt, einen sauren Schwefelsäureester des Hyd alkohols:



liefert, dessen Baryumsalz, $(C_9H_9.SO_4)_2Ba$, in gelblichen, lichen Blättchen kristallisiert, sowie dadurch, daß es mit S trioxyd ein α-Nitrosit, $C_9H_8N_2O_3$, bildet, welches bei 107 schmilzt und auch bei der Einwirkung von Isoamylnitrit auf essig aufgelöstes Inden entsteht[3]). Dieser Körper ist ein Krist welches bei 107 bis 109° schmilzt und beim Kochen mit a Alkohol in eine isomere Verbindung, das sogenannte β-Inden vom Schmelzp. 136 bis 137° übergeht. Beim Destillieren mit dampf wird das

β-Nitroinden, $C_9H_7.NO_2$, gebildet. Dieses hat die Kon

$$C_6H_4{<}^{CH}_{CH_2}{>}C.NO_2$$

und ist eine gelbe Masse, welche aus Benzol oder Eisessig in bei 141° schmelzenden Nadeln kristallisiert, einen durchdri

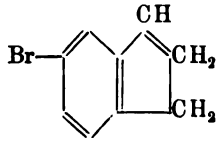
[1]) Journ. Chem. Soc. 65, 247 (1893); vgl. Kipping und Ha 77, 469 (1900). — [2]) Loc. cit. — [3]) Dennstedt und Ahrens. deutsch. chem. Ges. 28, 1332 (1895); Wallach und Beschke, An Pharm. 336, 1 (1904).

...uch besitzt und mit Wasserdämpfen äußerst leicht flüchtig ist. Beim ...duzieren mit Zinkstaub und Eisessig wird es zu dem Oxim des ...Hydrindons verwandelt.

Der Wasserstoff der Methylengruppe im Inden ist leicht substituier...ar. Mit Benzaldehyd tritt letzteres zu Benzylidenverbindungen [1]), mit ...Oxalester zu Indenoxalester, $C_9H_7.CO.CO_2C_2H_5$, zusammen ...Thiele[2]). Beim Erhitzen mit Alkyljodiden und gepulvertem Ätzkali ...tritt eine Alkylgruppe in die α-Stellung ein (Markwald[3]).

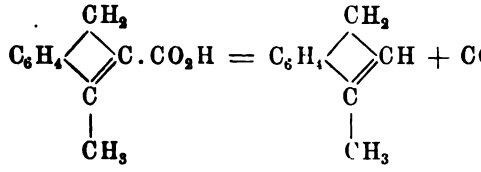
Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Hydrindon wird ...ein Dichlorinden, $C_9H_6Cl_2$, gebildet, welches aus Methylalkohol in ...glänzenden, bei 29° schmelzenden Prismen kristallisiert[4]). Das Per...chlorinden, C_9Cl_8, entsteht beim Erhitzen von Perchlorindon mit ...Phosphorpentachlorid auf 190 bis 200°. Es bildet aus Alkohol Nadeln, ...die bei 85° schmelzen und unzersetzt destillieren [5]).

Ein Brominden, C_9H_7Br, welches beim Destillieren von Dibrom...hydrinden entsteht und bei 242 bis 244° siedet, gibt bei der Oxydation ...o-Bromphtalsäure und ist daher ein 6-Bromderivat, von der Kon...stitution [6]):



α- oder 1-Methylinden, $C_9H_7(CH_3)$, wird durch direkte ...Methylierung des Indens mit Methyljodid und gepulvertem Ätzkali ...erhalten (Markwald[3]). Der Kohlenwasserstoff siedet bei 197 bis 200° ...und gibt, in viel konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst, eine tief bor...deaux-rote, schwach grün fluoreszierende Lösung.

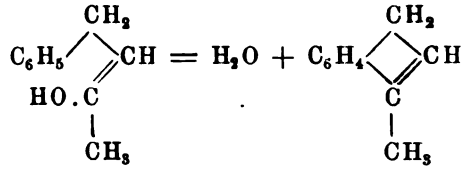
Das isomere γ- oder 3-Methylinden, $C_9H_7.CH_3$, entsteht bei ...der trockenen Destillation seiner 2-Carbonsäure mit Natronkalk [7]):



...sowie in kleiner Menge aus Benzylaceton, bei der Kondensation mit ...konzentrierter Schwefelsäure [8]):

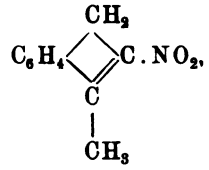
---

[1]) **Thiele**, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3395 (1900). — [2]) Ibid. **33**, 851 (1900). — [3]) Ibid. **33**, 1504 (1900). — [4]) Hausmann, ibid. **22**, 2025 (1889). — [5]) **Zincke** und Günther, Ann. Chem. Pharm. **272**, 270 (1893). — [6]) **Perkin jun.** und **Revay**, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2254 (1893). — [7]) **v. Pechmann**, ibid. **16**, 517 (1883); Roser, Ann. Chem. Pharm. **247**, 159 (1888). — [8]) v. Miller und Rohde, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1883 (1890).



Es ist eine nach Naphtalin unangenehm riechende Flüssigkei bei 205 bis 206° siedet und aus der Luft lebhaft Sauerstoff a spez. Gew. $D_4^{27} = 0{,}9682$.

Metyl-3-inden verbindet sich mit Nitrosylchlorid und mit s Säure. Wird das mit letzterem Reagens erhaltene Produkt m behandelt, so entsteht das Nitro-2-methyl-3-inden



welches aus Eisessig in Kristallen erhalten wird, die Krista enthalten und, davon befreit, bei 107 bis 108° schmelzen. und Eisessig entsteht daraus Methyl-1-keto-2-hydrinden (S. 10

Dem Inden entspricht das Indenon, C_9H_6O:

Dieses Keton ist nicht dargestellt worden, wohl aber sind ein halogenisierter Derivate derselben bekannt, welche hauptsäch Zincke und seinen Schülern dargestellt worden sind. Sie w folgenden kurz angeführt.

Dichlor-2,3-indenon, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CCl\end{matrix}>C.Cl$ [2]). Goldgelbe, g Nadeln, die chinonartig riechen (vgl. S. 319); Schmelzp. 90 Das Oxim, $C_9H_4Cl_2:NOH$, schmilzt bei 120°.

Hexachlor-2,3,4,5,6,7-indenon, $C_6Cl_4<\begin{matrix}CO\\CCl\end{matrix}>C.Cl$ [3] glänzende, bei 148 bis 149° schmelzende Blättchen.

Brom-3-indenon, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CBr\end{matrix}>CH$ [4]). Goldgelbe B Schmelzp. 64°.

---

[1]) Busse, Inaug.-Dissert. Göttingen 1892; Wallach und B Ann. Chem. Pharm. **336**, 4 (1904). — [2]) Zincke, Ber. d. deutsc Ges. **20**, 1269 (1887); Zincke und Engelhardt, Ann. Chem. Pha 359 (1894); Roser und Haselhoff, ibid. **247**, 146 (1888); Liebe Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 262, 916 (1899). — [3]) Zincke und G Ann. Chem. Pharm. **272**, 253 (1893); Zincke und Fuchs, Ber. d. chem. Ges. **26**, 521 (1893). — [4]) Schloßberg, ibid. **33**, 2425 (19 ibid. **32**, 262, 869, 916 (1899).

Dibrom-2,3-indenon, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CBr\end{matrix}>CBr$[1]). Orangegelbe, bei 123° schmelzende Nadeln, welche chinonartig riechen (S. 319). Das Oxim, $C_9H_4Br_2:NOH$, schmilzt bei 198°.

Chlor-2-brom-3-indenon, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CBr\end{matrix}>CCl$; feine gelbe Nädelchen. Schmelzp. 105°[1]).

Brom-2-jod-3-indenon, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CJ\end{matrix}>C.Br$; gelbrote, bei 163° schmelzende Prismen[1]).

Dichlor-2,3- und Dibrom-2,3-indenon reagieren leicht in alkoholischer Lösung mit sowohl aliphatischen, wie aromatischen Basen, wobei das in Stellung 3. befindliche Halogenatom durch den Rest —NH.R ersetzt wird[2]), z. B.:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CCl\end{matrix}>CCl + H_2N.CH_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C.NH.CH_3\end{matrix}>C.Cl + HCl.$$

Die erhaltenen Aminoderivate sind hell- bis dunkelrot gefärbte Verbindungen, welche durch Alkalien oder Säuren leicht in folgender Weise hydrolysiert werden:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C.NH.CH_3\end{matrix}>C.Cl + H_2O = CH_3.NH_2 + \underset{\text{I.}}{C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C.OH\end{matrix}>C.Cl}$$

$$\rightarrow \underset{\text{II.}}{C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CHCl}.$$

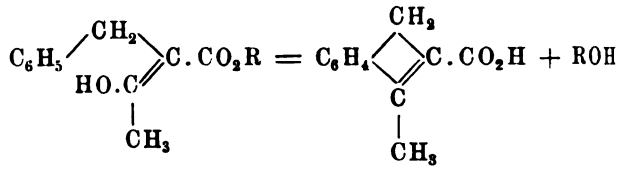
Die entstehenden Produkte wurden früher als 2-halogenisierte 3-Hydroxylverbindungen des Indens (Indenolone, Formel I.) aufgefaßt. Nunmehr betrachtet man sie als 2-halogenisierte Indandione-1,3 (vgl. S. 1032).

Indencarbonsäure-2, $C_9H_7.CO_2H$, erhielten Perkin jun. und Revay[3]) durch Erhitzen einer Lösung von Hydrindencarbonsäure-2 in Chloroform mit trockenem Brom auf 100°. Sie kristallisiert aus verdünnter Essigsäure in Nadeln, die gegen 230° schmelzen und sublimierbar sind.

---

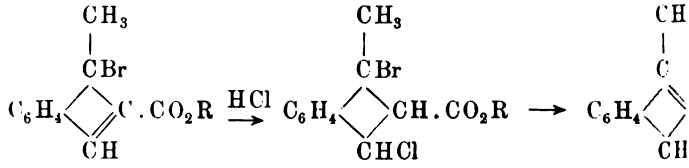
[1]) Roser und Haselhoff, loc. cit. — [2]) Zincke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1270 (1887); Zincke und Fröhlich, ibid. **20**, 2895 (1887); Zincke und Günther, Ann. Chem. Pharm. **272**, 256 (1892); Roser und Haselhoff, ibid. **247**, 148 (1888); Lanser und Wiedermann, ibid. **33**, 2422 (1900); Schloßberg, ibid. 33, 2427 (1900). — [3]) Journ. Chem. Soc. **65**, 238 (1894).

Methyl-3-indencarbonsäure-2, $C_9H_6(CH_3).CO_2H$, e synthetisch durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Benzylacetessigester (1 Tl.) bei gewöhnlicher Temperatur. man nach mehrstündigem Stehen das Produkt ins Wasser, so sich die Säure als feines, weißes Pulver ab (Roser[1]). Die I findet statt nach der Gleichung:



Die Säure kristallisiert aus heißem Alkohol in kleinen, l schmelzenden Nadeln, welche unter Kohlendioxydabgabe in Met zerfallen (S. 1037). Beim Schmelzen mit Kali bildet sich, offent Mitwirkung des Luftsauerstoffs, ein blaues, metallschimmerndes salz; beim Verdünnen der Lösung verschwindet die Far **Methylester** der Methylindencarbonsäure, $C_9H_6(CH_3)CO_2CH_3$, bei 78°.

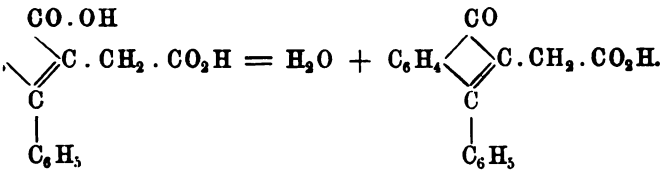
Als ungesättigter Körper nimmt die Säure 2 Atome B unter Bildung des **Dibromids**, $C_9H_6Br_2(CH_3).CO_2H$, das bei 2 Zersetzung schmilzt. Beim Bromieren in Gegenwart von Eise steht unter Bromwasserstoffentwickelung die **Brom-1-me indencarbonsäure-2**, $C_9H_5Br(CH_3).CO_2H$, in Form kleine Nädelchen vom Schmelzp. 245°. Wird diese Säure, welche (siehe unten) von dem isomeren Methyl-1-hydrinden herleitet, n wasserstoff und Methylalkohol esterifiziert, so bildet sich e licherweise der **Methylester einer Chlor-methylinden säure**, $C_9H_5(CH_3)Cl.CO_2CH_3$, vom Schmelzp. 84°. Nac enthält diese Verbindung, die wieder ein Derivat des Methyl ist, das Chloratom in der Stellung 1, und ihre Bildung wäre in Art erklärlich:



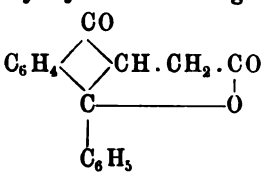
γ-Phenyl-α-indon-β-essigsäure, $C_{17}H_{12}O_3$, ents Stobbe und Vieweg[2]) beim Eintragen von γ-Diphenylitako kalte, konzentrierte Schwefelsäure:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **247**, 157 (1888). — [2]) Ber. d. deut Ges. 35, 1727 (1902).



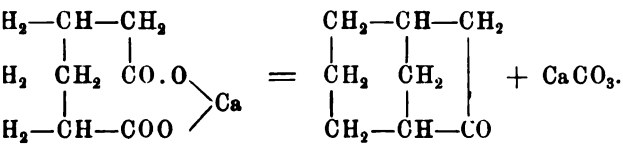
kristallisiert aus Benzol in kleinen, orangegefärbten Prismen melzp. 167,5°. Bei der Reaktion entsteht als Nebenprodukt, r in desto besserer Ausbeute, je niedriger die Temperatur ge- ird, das γ-Phenylhydrindonessigsäurelakton:



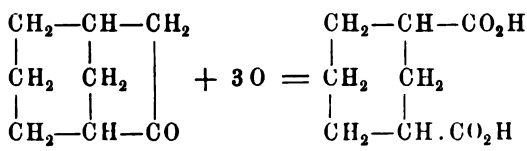
aus Schwefelkohlenstoff farblose, trikline Kristalle bildet, die schmelzen und sich in Alkalien zu den gelben Salzen der -Phenyl-α-indon-β-essigsäure auflösen.

3. Gruppe des Bicyklo-[1,2,3]-oktans.

e zu dieser Reihe gehörige Verbindung ist das Bicyklo-[1,2,3]- ı-6, $C_8H_{12}O$, welches Hirn[1]) durch trockene Destillation des alzes von sowohl trans- wie cis-Hexahydrohomoisophtalsäure

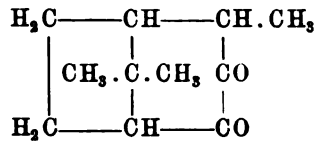


r das bei 190° schmelzende Semicarbazon, $C_9H_{15}ON_3$, e Keton ist eine weiße, bröcklige und zähe Substanz, welche bis 158° schmilzt und einen an Campher erinnernden Keton- esitzt. Gegen Kaliumpermanganat ist es resistent. Das Oxim, OH, kristallisiert in centimeterlangen Nadeln vom Schmelz- 6 bis 67°. Bei der Oxydation mit wasserfreier Salpetersäure entsteht unter Spaltung der Ketonbrücke cis-Hexahydroiso- re:



[1]) issertation. Helsingfors 1905; vgl. Komppa und Hirn, Ber. d. chem. Ges. 36, 3610 (1903).

Carbofenchonon, $C_{11}H_{16}O_2$, entsteht, wie S. 1018 erläutert bei der trockenen Destillation von α- und β-fenchocarbonsaur und hat die Konstitution (Wallach [1]):



wonach es das Trimethyl-2, 8, 8-bicyklo-[1, 2, 3]-oktandion-3,4 (Es kristallisiert aus Petroläther in gelben, durchsichtigen Taf Prismen, welche bei 96° schmelzen, bei 273 bis 274° sieden Natriumhydroxyd zu der β-Fenchocarbonsäure aufgespalten Das Monoxim, $C_{11}H_{16}O:NOH$, schmilzt bei 108°, das D $C_{11}H_{16}(NOH)_2$, bei 198 bis 199°. Von Zinkstaub und Eisessig zu einer bei 89° schmelzenden farblosen Verbindung, $C_{11}H_{18}O_2$, r Ammoniak reagiert nach der Gleichung:

$$C_{11}H_{16}O_2 + NH_3 = C_{11}H_{16}ONH + H_2O;$$

der gebildete stickstoffhaltige Körper stellt eine weiße Masse vom punkt 205° dar.

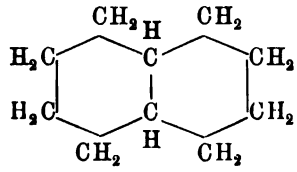
[1]) Ann. Chem. Pharm. 300, 300 (1898); 315, 275 (1901).

4. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cyklohexanring.

Zweikernige alicyklische Verbindungen, welche den Sechsring mit einem Drei-, Vier- und Fünfring kondensiert enthalten, sind schon in den drei vorhergehenden Kapiteln behandelt worden. Hier folgen nun die Körper mit zwei Sechsringen, bzw. einem Sechs- und einem Siebenring im Moleküle.

A. Gruppe des Bicyklo-[0, 4, 4]-dekans.

Der Stammkohlenstoff der Gruppe von der Konstitution



scheint nicht in dem sogenannten Dekahydronaphtalin, $C_{10}H_{18}$, vorzuliegen, welches von Wreden[1]) durch 36stündiges Erhitzen von 4 g Naphtalin mit 20 ccm bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und $^1/_2$ g rotem Phosphor auf 260° erhalten wurde. Auf Grund der S. 106 und 237 dargelegten Erfahrungen, wonach Benzol unter ähnlichen Bedingungen in Methylcyklopentan übergeht, kann nämlich hierbei das Naphtalin, infolge des starken Druckes und der erhöhten Temperatur, entweder unter Umlagerung des einen Ringes, in ein Methylbicyklo-[0,3,4]-nonan, $CH_3 . C_5H_7 : C_4H_3$, oder durch Affizierung der beiden Ringe in ein Dimethylbicyklo-[0,3,3]-oktan, $CH_3 . C_5H_7 : C_3H_5 . CH_3$, übergehen. Wie dem auch sein mag, so beansprucht das Dekahydronaphtalin (s. unten) mehr Interesse, als ihm bisher zuteil geworden ist; besonders dürften die entsprechenden Fraktionen der naphtenreichen Petroleumsorten auf das Vorkommen von Kohlenwasserstoffen der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$ untersucht werden.

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 8, 149 (1876).

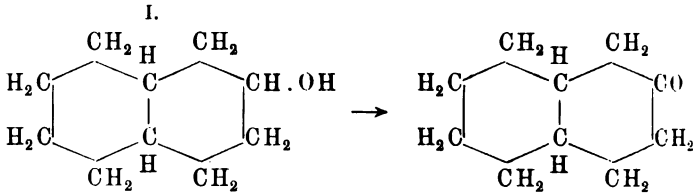
Das von Wreden dargestellte Dekahydronaphtalin ist flüssig und siedet bei 173 bis 180°, was auf die Existenz von mehreren Isomeren hindeutet. Das spez. Gewicht beträgt bei 0° 0,851, bei 19°/0° 0,837. Bei gewöhnlicher Temperatur wird der Körper von Salpeterschwefelsäure nicht angegriffen, in der Wärme wirkt rauchende Salpetersäure energisch ein. Von alkalischer Kaliumpermanganatlösung bzw. Chromsäure wird es zu Kohlendioxyd und Essigsäure oxydiert. Aus der Bildung der letzteren geht ziemlich sicher hervor, daß der Kohlenwasserstoff Methylgruppen enthält, was nur unter Umlagerung innerhalb der Ringsysteme (siehe oben) stattfinden kann.

In reinem Zustande stellte Leroux[1]) Dekahydronaphtalin nach der Kontaktmethode von Sabatier und Senderens (S. 80) bei 175° dar. Er erhielt ihn als luftbeständige, angenehm mentholartig riechende, bei 187 bis 188° siedende Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht bei 0° 0,893, bei 20° 0,877 beträgt und die sich mit Pikrinsäure nicht verbindet. Aus demselben erhielt Leroux ferner ein Monochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, und ein Dichlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$, die unter 18 mm Druck bei 112 bis 115° bzw. 145 bis 148° sieden.

Beim Hydrieren von β-Naphtol in Gegenwart von Nickel unterhalb 200° nach der Kontaktmethode entsteht Dekahydro-β-naphtol, $C_{10}H_{17}.OH$, ein fester, gesättigter, bei 75° schmelzender Alkohol, welcher gegen 230° unter Zersetzung siedet und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Das Acetat, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$, welches ein farbloses Öl von Fruchtgeruch darstellt, siedet bei 250°, das Phenylurethan, $C_{10}H_{17}.O.CO.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 165°.

Wird das Dekahydro-β-naphtol (I.) mit Chromsäure und Eisessig oxydiert, so geht es in das entsprechende Keton, das mit Campher isomere Dekahydro-β-naphtylketon (II.) über[2]):

I.

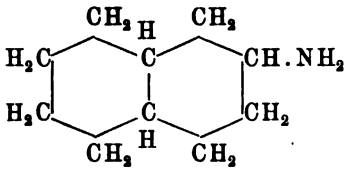


Letzteres ist eine unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 116° (Druck 15 mm) und spez. Gewicht 0,988, die Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reduziert. Das Semicarbazon, $C_{10}H_{16}:N_2H.CO.NH_2$, schmilzt bei 195°, das Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, bei 76°.

Bei der Reduktion des Oxims mit Natrium und Alkohol wird Dekahydro-β-naphtylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, gebildet, von der Konstitution:

---

[1]) Compt. rend. 139, 672 (1904). — [2]) Ibid. 141, 46 (1905).



Die Base ist flüssig und hat einen unangenehmen Geruch. Sie siedet unter 15 mm Druck bei 112° und liefert ein bei 203 bis 204° schmelzendes Pikrat.

Beim Erhitzen mit saurem schwefelsaurem Kalium geht Dekahydro-β-naphtol in

Oktohydronaphtalin, $C_{10}H_{16}$, über, welches bei 190° siedet und das spez. Gew. 0,910 bei 0°, 0,9009 bei 13° besitzt. Es verbindet sich nicht mit Brom zu dem Dibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$, das aus Alkohol in farblosen, bei 85° schmelzenden Prismen kristallisiert (Leroux[1]).

Bei der Anwendung niedrigerer Temperaturen und kleinerer Mengen der Jodwasserstoffsäure sind andere Hydrierungsstufen des Naphtalins erhalten worden, über deren Einheitlichkeit man doch, zum Teil aus den unter Dekahydronaphtalin angegebenen Gründen, ungewiß ist. So haben Wreden und Znatowicz[2]), sowie andere Forscher[3]) Oktohydronaphtalin, $C_{10}H_{16}$, und Hexahydronaphtalin, $C_{10}H_{14}$, als bei 185 bis 190° bzw. 199,5 bis 200° siedende Flüssigkeiten erhalten, die ungesättigt sind, terpenartig riechen und an der Luft verharzen.

Vom Hexahydronaphtalin leiten sich einige Körper der nachfolgenden Santoningruppe ab.

1. Gruppe des Santonins[4]).

Daß verschiedene Arten von *Artemisia* wurmtreibend sind, war schon den Schriftstellern des Altertums, wie Dioscorides und Plinius, bekannt. Der Wurmsamen, *semen contra vermes*, *lumbricorum semen*, wurde später häufig gegen Ascariden und Eingeweidewürmer empfohlen. Die offizinelle Bezeichnung derselben, *Semen cinae*, rührt daher, daß man die Italiener *semenzina*, die Verkleinerung von *semenza*, nannten. Daß er indes kein Samen ist, sondern aus den unentwickelten Blütenknuppen besteht, lehrte zuerst am Ende des 17. Jahrhunderts Paul

[1]) Compt. rend. **140**, 590 (1905). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, 183 (1877). — [3]) Vgl. Guye, Dissertation. Genf 1884, S. 62; Gräbe und Guye, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 3032 (1883); Aggrestini, Gazz. chim. Ital. **12**, 495 (1882); Nasini und Bernheimer, ibid. **15**, 84 (1885); Lossen und Zander, Ann. Chem. Pharm. **225**, 112 (1884). — Literatur: Roscoe-Schorlemmer, Organische Chemie **3**, 260; Franesconi, Gazz. chim. Ital. **29**, II, 181 (1899); E. Wedekind, Die Santoningruppe in der Ahrensschen Samml. chem.-techn. Vorträge **8**, Heft 9, S. 303.

Hermann in Leiden. Der jetzt in den Handel gebrachte Wurmsamen stellt die ungeöffneten Blütenköpfchen von *Artemisia maritima* und ihrer Abarten dar, welche in unerschöpflichen Mengen in den kirgisischen Steppen, aber außerdem in Algier, in Europa an der Seeküste und zahlreichen Stellen der Binnenländer gedeiht. Seit 1883 wird der wirksame Bestandteil des *Semen cinae* fabrikatorisch in Orenburg und in Tschimkent in Turkestan gewonnen und fertig in den Handel gebracht.

Die Entdeckung dieses Bestandteiles, des Santonins, $C_{15}H_{18}O_3$, verdanken wir [1]) dem Apotheker Kahler in Düsseldorf und dem Apothekergehilfen Alms in Penzlin, welche es im Jahre 1830 fast gleichzeitig und unabhängig voneinander aus dem ätherischen Extrakte abschieden. Mayer erkannte (1838) es als den wirksamen Bestandteil des Wurmsamens. Seine chemische Untersuchung begann schon kurz nach der Entdeckung, als der Apotheker Oberdörffer in Hamburg beobachtete, daß es sich in Alkalien löst, und Tromsdorff [2]), sowie Heldt [3]) fanden, daß der vollkommen neutrale Stoff sich mit Basen ohne Aufnahme von Wasser verbindet und von Säuren wieder abgeschieden wird. Daraus rührt die ältere Annahme her, daß Santonin eine Säure sei, bis Hesse [4]) zeigte, daß es doch bei der Salzbildung mit den Elementen des Wassers zusammentritt und dabei in die Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, übergeht.

Zur Abscheidung aus dem Wurmsamen [5]) wird letzterer vorteilhaft zuerst von dem ätherischen Öle (*Oleum cinae*) befreit, welches Terpene, Cinen und Cineol enthält, und im Verhältnis von 4 Tln. mit dickem Kalkbrei (0.8 Tle. CaO enthaltend) behandelt; die Masse wird nach dem Verdünnen mit Wasser kräftig gerührt, mit verdünntem Alkohol ausgekocht und diese Behandlung zweimal wiederholt. Nach Abdestillieren des Alkohols und weiterem Einengen der Flüssigkeit, scheidet man zunächst mit Salzsäure ein grünes Harz ab und fällt dann mit einem schwachen Überschuß von Salzsäure aus. Die freie Santoninsäure zerfällt bald in Wasser und Santonin, welches ausfällt. Zur Reinigung wird es mit warmem Wasser verrieben und der Rückstand aus 10 Tln. kochendem Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle kristallisiert.

Santonin bildet glänzende, rhombische Prismen oder Tafeln, welche schwach bitter schmecken, bei 169 bis 170° schmelzen und vorsichtig erhitzt sublimieren; das spezifische Gewicht beträgt 1,1866. In kaltem Wasser ist es praktisch unlöslich, von siedendem wird es nur schwer (im Verhältnis 1 : 250) aufgenommen, in heißem Alkohol ist es ziemlich löslich, schwerer in kaltem. Die weingeistige Lösung schmeckt stark

---

[1]) Berzelius, Jahresber. **11**, 290. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **11**, 190 (1834). — [3]) Ibid. **63**, 10 (1847). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1280 (1873). — [5]) Roscoe-Schorlemmer, Organ. Chemie **3**, 261; Calloud, Jahresber. **1849**, 487; Busch, Journ. prakt. Chem. [2] **35**, 324 (1887).

ım Licht wird der Körper, unter Zerspringen der Kristalle, gelb
.059).

tonin ist stark linksdrehend, mit $[\alpha]_D$ in Chloroformlösung
1,37 [1]). Die starke Einwirkung auf den polarisierten
rahl ist übrigens für die meisten Verbindungen der
ngruppe besonders charakteristisch; viele derselben,
en unveränderten Laktonring enthalten, weisen die höchsten
r die Drehung auf, die überhaupt beobachtet worden sind, so
$[\alpha]_D$ für Santonid = + 745, für Parasantonid + 892. Mit
:her Salzsäure übergossen, färbt sich Santonin rot, eine charakte-
Reaktion für den Körper.

Santonin ist ein ziemlich starkes Gift [2]). Die maximale Dose
peutische Zwecke beträgt für den Menschen 0,1 g. Größere
üben eine eigentümliche Einwirkung auf das Sehvermögen,
Gelb- und Violettsehen erzeugt; blau sieht wie grün aus, weiß
). Größere Dosen rufen Schwindel, Halluzinationen, sowie Er-
hervor, denen sich vom Rückenmark ausgehende Krämpfe an-
, und schließlich folgt der Tod. Die Wirkung gegen die Aska-
uht auf der Auflösung des Santonins im alkalischen Darmsaft
ıinsauren Salzen. Diese gehen als sogenanntes Santogenin
enge von zwei Monooxysantoninen; siehe unten) in den Harn
lcher sich gelb färbt und durch Alkalien rot wird.

tonin bildet ein Oxim, $C_{15}H_{18}(NOH)O_2$, welches aus heißem
n seideglänzenden Nadeln kristallisiert und bei 216 bis 218°
(Cannizaro [3]), sowie ein bei 220 bis 221° unter Zersetzung
ndes Phenylhydrazon, $C_{15}H_{18}(N_2H.C_6H_5)O_2$ [4]). Dadurch
als Keton charakterisiert.

tonin zeigt Oxoniumnatur, d. h. es verbindet sich vermittelst
ıerstoffatoms mit Salpetersäure, mit Antimonpentachlorid, mit
ıbromid und Ferrichlorid, sowie mit einigen komplexen Säuren
ind und Koch [5]). Dieselben Forscher haben in einer zweiten
ıng [6]), worauf wir verweisen, das Verhalten des Santonins gegen
·om und Bromwasserstoffsäure, sowie Jod und Jodwasserstoff-
ıdiert. Auch aus dieser Arbeit geht hervor, daß ein Sauer-
im Santonin vierwertig auftreten kann.

chemische Untersuchung des Santonins und seiner zahlreichen
verdanken wir hauptsächlich italienischen Forschern, unter
ınnizaro, Andreocci, Francesconi und Montemartini zu
ıind. Bevor wir zu der Konstitutionsbestimmung übergehen,
ıächst die

---

asini, Gazz. chim. Ital. 13, 135 (1883). — [2]) Lo Monaco, Atti
ccad. dei Lincei, Rend. [5] 5, I, 366, 410 (1896). — [3]) Ber. d.
:hem. Ges. 18, 2746 (1885). — [4]) Gucci, Gazz. chim. Ital. 19, 367
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 421 (1905). — [6]) Ibid. 38, 429 (1905).

β-Oxysantonin tritt nach Eingabe von S
Mengen der α-Verbindung, im Kaninchenharn a
in kochendem Wasser nur wenig löslich und sch
Über den Schmelzpunkt erhitzt, erzeugt es einen
von verdünnter Natronlauge prachtvoll rot gefär
wieder gelb wird (Jaffé).

Als γ-Oxysantonin wird das von E. I
Artemisin, $C_{15}H_{17}(OH)O_3$, bezeichnet, welches
Samen von *Artemisia maritima* vorkommt[2]).
Wasser, sowie in Alkohol leichter löslich als Sa
lose, bei 200° schmelzende Kristalle, welche
$[\alpha]_D = -84{,}3$ in alkoholischer Lösung zeig
Artemisin ein Keton und enthält den Laktonri
ein Oxim vom Schmelzp. 233 bis 234° und wir
Salzen der Artemisinsäure, $C_{14}H_{19}(CO_2H)O_3$
aufgespalten. Über Zinkstaub destilliert, g
Dimethylnaphtalin (Siedep. 264°; Schmelzp. de
welches indes mit dem aus Santonin erhaltenen
identisch ist. Durch Reduktion wird aus dem
von der Zusammensetzung des Santonins, C_{15}
Beziehungen zum Santonin sind noch nicht kla

δ-Oxysantonin. Das von Wedekind u
wirkung von Chlorwasser auf Santonin entstehe
setzende Monochlorsantonin, $C_{15}H_{17}ClO_3$, g
alkoholischem Kali auf 100° oder mit wässerig
auf 110 bis 115° in das entsprechende Oxyderiv
schmelzende δ-Oxysantonin über. Es ist gege

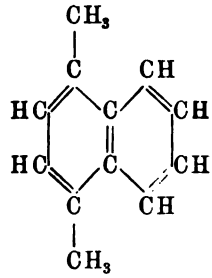
α-Stellung zur Ketogruppe ein Hydroxyl, obwohl sich dieses mit den gewöhnlichen Reagensien nicht nachweisen läßt.

Durch die schon erwähnte hydrolytische Spaltung des Santonins zu Santoninsäure:

$$C_{15}H_{18}O_3 \overset{+H_2O}{\underset{-H_2O}{\rightleftarrows}} C_{14}H_{18}O{<}\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix},$$

einer Oxycarbonsäure, welche ihrerseits beim trockenen Erhitzen auf 120° oder mit verdünnten Säuren Santonin zurückbildet, wird letzteres als Lakton charakterisiert. Durch die Bildung des Oxims und Hydrazons ist auch die Funktion des dritten Sauerstoffatoms festgestellt.

Mit Naphtalin wurde Santonin schon frühzeitig von Cannizaro[1]) in Beziehung gebracht, welcher zusammen mit Carnelutti 1882 zeigte, daß es beim Erhitzen mit Zinkstaub in Dimethyl-1,4-naphtalin



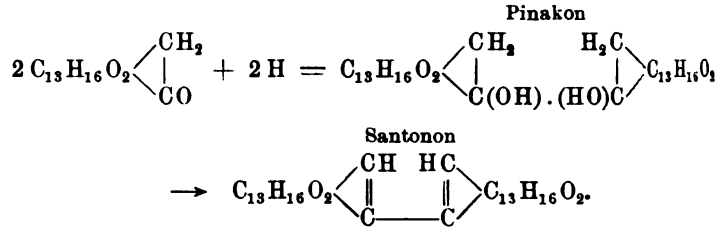
übergeht. Nebenbei wurde Dimethyl-1,4-naphtol sowie Propylen erhalten; durch die Bildung des Propylens wurde zugleich eine aus drei Kohlenstoffatomen bestehende Seitenkette angezeigt.

Durch die Untersuchung der santonigen Säure $C_{15}H_{20}O_3$, welche durch Reduktion des Santonins mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht, wurde der Zusammenhang mit Dimethyl-1,4-naphtalin weiter bestätigt und ergänzt. Cannizaro fand, daß die genannte Säure beim Erhitzen auf 300 bis 360° Hydrodimethyl-1,4-naphtol[2]), $C_{12}H_{14}O$, und Propionsäure bildet. Als Nebenprodukte wurden Dimethylnaphtol, Dimethylnaphtalin und der Propionsäureester des Hydrodimethylnaphtols beobachtet. Bei der Zinkstaubdestillation traten Dimethyl-1,4-naphtalin, Dimethylnaphtol, Propylen, sowie wenig Xylol auf. Auch die aus der santonigen Säure durch Kochen mit Barytwasser entstehende isosantonige Säure, $C_{15}H_{20}O_3$, liefert beim Erhitzen für sich 1,4-Di-

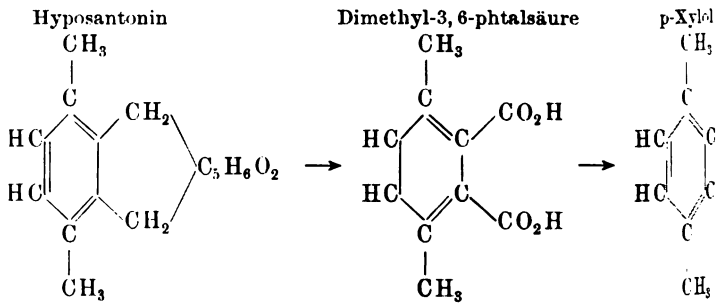
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 2746 (1885); 19, 2260 (1886); Gazz. chim. Ital. 12, 393 (1882); 13, 385 (1883). — [2]) Vgl. Wedekind, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 1675 (1898).

methyl-2-naphtol. Dadurch wurde das Vorhandensein des Ketonsauerstoffatoms in dem hydrierten Dimethylnaphtalinkern festgelegt. Dasselbe geht, wenn auch nicht mit der gleichen Schärfe, daraus hervor, daß Santonin zu einem Pinakon reduziert werden kann, woraus unter Wasserverlust ein weniger hydriertes, bimolekulares Hydronaphtalinderivat, das bei 223° schmelzende **Santonon**, entsteht. Diese Vorgänge lassen sich in folgender Weise formulieren[1]):



Die Zusammensetzung und das Verhalten des Santonins gegen Oxydationsmittel, wobei unter Zerfall des Kernes niedere Fettsäuren entstehen, zeigt, daß man es in dem Santonin mit einer hydrierten Naphtalinverbindung zu tun hat. Die 1,4-Stellung der beiden Methylgruppen geht daraus hervor, daß das Hyposantonin (vgl. S. 1052), welches durch successive Herausnahme des Ketonsauerstoffs, sowie darauf folgende Wasserstoffaddition aus dem Santoninmolekül entsteht, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Dimethyl-3,6-phtalsäure liefert, welch weiterhin durch Destillation mit Barythydrat in p-Xylol übergeht (**Gucci** und **Grassi-Cristaldi**[2]):

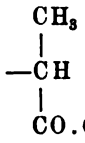


Zugleich wird dadurch bewiesen, daß die kohlenstoffhaltige Seitenkette, welche bei der pyrogenen Spaltung als Propylen bzw. Propionsäure auftritt, nicht diesem methyltragenden Sechsring, sondern dem anderen Ringsystem des hydrierten Naphtalins angehört. Sonst würde nämlich eine carboxylierte Dimethylphtalsäure bei der oben formulierten oxydativen Spaltung auftreten.

---

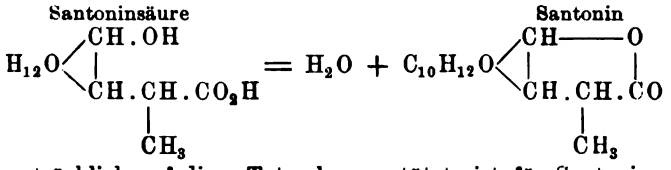
[1]) Grassi-Cristaldi, Gazz. chim. Ital. **22**, II, 126 (1892); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2988 (1893). — [2]) Gazz. chim. Ital. **22**, I, 3, 18; **22**, II, 24, 35 (1892); Atti d. real. Accad. dei Lincei, Rend. **7**, 35 (1891).

r Propionsäurerest in der Santoninsäure läßt sich seinerseits in ise an diesen zweiten Sechsring anfügen, daß ein Kohlenstoff- s Ringes die Gruppe

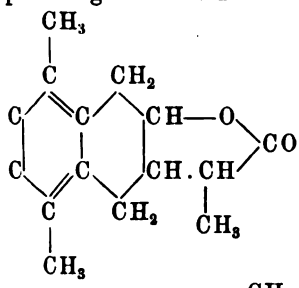


ber die Bindungsart des Propionsäurerestes vgl. unten S. 1054); rboxyl desselben reagiert mit einer an einem benachbarten toffatom vorhandenen Hydroxylgruppe unter Erzeugung des henden γ-Laktons, des Santonins, im Sinne des Schemas:

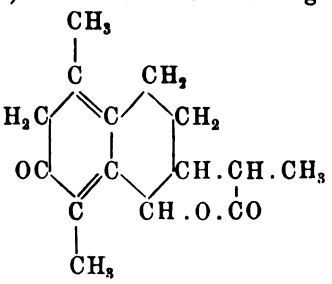
Santoninsäure Santonin



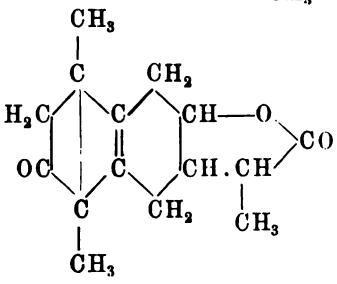
uptsächlich auf diese Tatsachen gestützt, ist für Santonin eine meln I. oder II. hergeleitet worden, zu denen noch eine von sconi[1]) vorgeschlagene dritte Formel (III.) kommt, welche eine ng enthält; von diesen Formeln, in denen die Stellung des säurerestes und der benachbarten alkoholischen Hydroxylgruppe sicher ist, ist die mit I. bezeichnete allgemeiner im Gebrauch. ir werden uns derselben bedienen; Formel III. wird später bei prechung der Santonsäure (S. 1063) ausführlicher berücksichtigt.



II.



III.



Gazz. chim. Ital. **29**, II, 181 (1899); Atti d. real. Accad. dei Lincei,] **5**, II, 214 (1896).

Die Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, deren genannten hervorgeht, wurde von Hesse[1]) gesäuerten, eiskalten Lösung durch Ausschü Sie kristallisiert aus Alkohol in rhombisch an dem Licht gelb gefärbt werden, reagiert drehend; $[\alpha]_D = 26{,}5$ in 80proz. Alkohol

Das Natriumsalz, $C_{15}H_{19}O_4Na + 3$, Askariden angewandt wird, und das Calciu in Wasser leicht löslich.

Santoninamin, $C_{15}H_{21}NO_2$, verhält s amin zu Campher, und entsteht analog dur oxim mit Zinkstaub und alkoholischer Grassi-Cristaldi[2]):

$$C_{13}H_{16}O_2\begin{cases}CH_2\\ |\\ C:NOH\end{cases} + 4H = C_{13}H_{16}$$

Die bei 96° schmelzende, aus Äther in glä Base ist sehr unbeständig und zeigt starl Sie zerfällt beim Kochen mit Wasser, sowi Säuren in Ammoniak und Hyposantonir Bornylen der Camphergruppe entspricht:

Santoninamin

$$C_{13}H_{16}O_2\begin{cases}CH_2\\ |\\ CH.NH_2\end{cases} = C_{13}H_{16}$$

Wegen der großen Neigung, in diese ung zugehen, ist auch kein dem Santonin entspre bekannt.

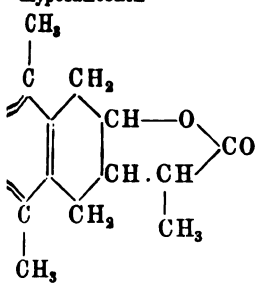
Hyposantonin bildet aus Äther oder E 153° schmelzende Tafeln, welche in Benz $[\alpha]_D = +32{,}7°$ zeigen. Wie schon (S. 105 Oxydation mit Kaliumpermanganat in 3, Dasselbe Abbauprodukt entsteht auch durc wähnten Dihydrosantinsäure, welche aus H der Reduktion entsteht, mit Kaliumpermang

Beim Kochen mit Barytwasser wird da zierung des Laktonringes, zu Hyposanto gespalten:

---

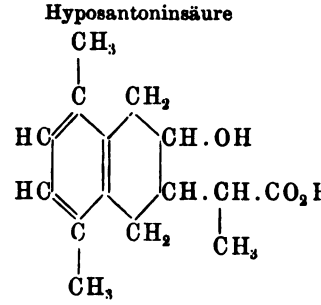
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 1280 (1 22, 1, 3, 13; 22, II, 24, 35 (1892); Atti Rend. 7, 35 (1891). — [2]) Wedekind, Zeitsch 1905).

Hyposantonin



$+ H_2O =$

Hyposantoninsäure



ieraus ersichtlich, würden Hyposantonin und Hyposantoninsäure Benzolkern und einen damit kombinierten Tetrahydrobenzolkern ten und daher zu den ac-Tetrahydronaphtylaminen bzw. -naphtolen ;er Beziehung stehen.

)ie Hyposantoninsäure kristallisiert aus verdünntem Alkohol in linen Tafeln; $[\alpha]_D$ in 4 proz. alkoholischer Lösung beträgt — 4,62. äureanhydrid führt es wieder in Hyposantonin über. Beim Erauf 100° geht es aber in das damit isomere (stereomere?) sohyposantonin, $C_{15}H_{18}O_2$, über, welches auch beim Kochen yposantonin mit verdünnten Säuren, sowie aus der zugehörigen ure, der unbeständigen Isohyposantoninsäure, $C_{15}H_{20}O_3$, Wasserabspaltung entsteht; letztere wird durch Auflösen von antonin in warmen Alkalien gebildet (Gucci und Grassi). Isontonin wird aus Benzol in triklinen Nadeln abgeschieden, die bei schmelzen, und sublimiert in Blättchen; $[\alpha]_D = -73{,}73$. Von nd Essigsäure wird sowohl dieses wie auch die Isohyposantoninzu hyposantoniger Säure, $C_{15}H_{20}O_2$, reduziert[1]).

urch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure oder Salzsäure auf ntonin bzw. Isohyposantonin gelangten Gucci und Grassildi fernerhin zu zwei isomeren Körpern der Zusammensetzung $_2$, der Dihydroisosantinsäure und der Dihydrosantin-. Diese Umwandlungen sind in der Weise aufzufassen, daß zu-Hyposantoninsäure bzw. Isohyposantoninsäure gebildet wird, Wasser abgespalten wird:

$$C_{15}H_{20}O_3 = H_2O + C_{15}H_{18}O_2.$$

ie Dihydrosantinsäure schmilzt bei 120 bis 121° ($[\alpha]_D = +62°07'$), ktive Dihydroisosantinsäure bei 96 bis 97°.

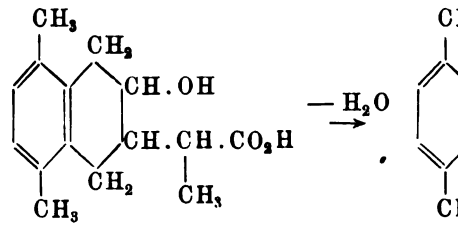
od entzieht diesen beiden Körpern zwei Atome Wasserstoff:

$$C_{15}H_{18}O_2 + 2J = C_{15}H_{16}O_2 + 2HJ,$$

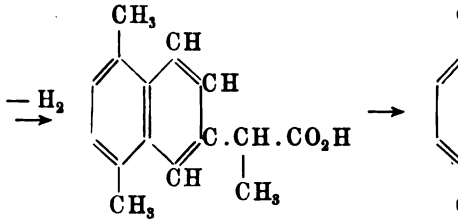
Bildung der Santinsäure (Schmelzp. 132,5°; $[\alpha]_D = +64°37'$) ler Isosantinsäure (inaktiv), welche wahre Derivate des lins sind, und zwar 1,4-Dimethylnaphtalin-6-α-propionsäuren.

---

[1]) Grassi-Cristaldi, Gazz. chim. Ital. 26, II, 456 (1896).



Santinsäure



3,6-Din

Desmotroposantonin, santonige Säu

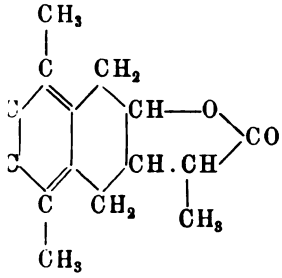
Die hierher gehörigen Verbindungen enth
gezeigt hat, statt der Ketogruppe des Sa
die entsprechende Enolgruppe, —CH=C
der Dihydrobenzolring des Santonins (vgl. die
Benzolring. Die Santoninabkömmlinge, welch
enthalten, werden nach dem Erhitzen mit Sc
durch einige Tropfen Ferrichlorid violett gefärb
diese Reaktion nicht für die Enolanordnung
da auch Santonin und alle seine Derivate,
—CH_2.CO— enthalten ist, dieselbe zeigen.

Desmotroposantonin. $C_{15}H_{18}O_2$. Santo

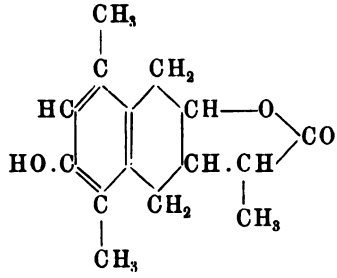
i geschlossenen Gefäße stehen, so kristallisiert, wie Andreocci as Desmotroposantonin aus. Die Reaktionsdauer kann durch en der salzsauren Lösung auf 60° auf drei Stunden abgekürzt wobei eine Ausbeute von etwa 50 Proz. erreicht wird [1]). Mit rierter Salzsäure von anhängendem Santonin befreit und aus umkristallisiert, bildet das Produkt glänzende Nadeln, welche ewöhnlichen Solventien schwerer als Santonin löslich sind und schen Erhitzen bei 260° schmelzen; $[\alpha]_D = +110{,}3$.

das Desmotroposantonin weder mit Hydroxylamin noch mit ydrazin reagiert, dagegen mit Acetylchlorid eine Acetyldung, $C_{15}H_{17}(O.C_2H_3O)O_2$ (Schmelzp. 156°), gibt und mit logenen und Natriumalkylaten Alkyläther liefert, von denen thyläther, $C_{15}H_{17}(O.CH_3)O_2$, bei 152 bis 153°, der Äthyl- $C_{15}H_{17}(O.C_2H_5)O_2$, bei 168° schmilzt, so ist es kein Keton ein Phenol. Desmotroposantonin verhält sich daher zu Santo- Carvakrol zu Carvon:

Santonin



Desmotroposantonin



ensowenig wie Carvakrol in Carvon zurückverwandelbar ist, läßt smotroposantonin rückgängig in Santonin überführen. Dessantonin und überhaupt die damit ähnlich konstituierten Derivate tonigen Säure stehen daher zu den später zu besprechenden dronaphtylaminen und Tetrahydronaphtolen in engster Beziehung. nol reagiert Desmotroposantonin mit Benzoldiazoniumchlorid alogen [2]), unter Bildung von Azoverbindungen, z. B. das zoderivat, $C_{21}H_{22}O_3N_2$ (s. unten S. 1059), welches in gelben schmelzenden Nadeln kristallisiert (Wedekind und Schmidt). rch Kochen mit Barytwasser wird Desmotroposantonin zu der igen Oxysäure, der Desmotroposantoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, alten, welche unbeständig ist, und noch leichter als die Santoninieder in das Lakton übergeht.

rch Einwirkung von Salpetersäure (spez. Gew. 1,25 bei 0°) entas sogenannte Nitrodesmotroposantonin, $C_{15}H_{17}(NO_2)O_3$,

---

Wedekind, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 1677 (1898). — [2]) Ibid. (1903).

welches bei 191° schmilzt und in Alkohol, Eisessig und Sodalösung mit blutroter Farbe löslich ist. Stärkere Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur das bei etwa 240° schmelzende Nitrooxydesmotroposantonin, $C_{15}H_{17}NO_5$.

Das Desmotroposantonin kann, wegen seiner molekularen Asymmetrie, in mehreren stereomeren Modifikationen[1]) auftreten. Solche stellen das Isodesmotroposantonin und das Lävodesmotroposantonin dar.

Isodesmotroposantonin, $C_{15}H_{18}O_3$, entsteht durch kurzes Erhitzen von Desmotroposantonin mit 50proz. Kalilauge auf 210 bis 220° (Andreocci[2]). Es kristallisiert aus Chloroform in Nadeln, welche bei 187 bis 188° unter teilweiser Zersetzung schmelzen; $[\alpha]_D = + 127{,}9$ in alkoholischer Lösung ($c = 1{,}32$). Die entsprechende Isodesmotroposantoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, welche bei der obigen Umwandlung des Desmotroposantonins als erstes Produkt entsteht, kristallisiert in Nadeln, welche beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in das Lakton Isodesmotroposantonin übergeht. Durch die Bildung von Alkyläthern, sowie einer bei 154° schmelzenden Acetylverbindung, $C_{15}H_{17}(OC_2H_3O)O_2$, wird das Isodesmotroposantonin als Phenol und mit Desmotroposantonin strukturidentisch charakterisiert.

Lävodesmotroposantonin, $C_{15}H_{18}O_3$, wird beim Erwärmen von Desmotroposantonin mit verdünnter Schwefelsäure auf 50 bis 60° gebildet (Andreocci und Bertolo[3]); es tritt in Prismen auf, die bei 194° schmelzen; $[\alpha]_D = - 139{,}4$ in 1,5- bis 2proz. alkoholischer Lösung. Mit Barytwasser entsteht die unbeständige Lävodesmotroposantoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$.

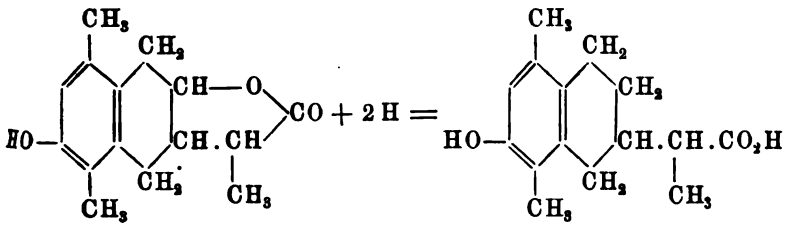
Auch das Lävodesmotroposantonin bildet Alkyläther und ein Acetylderivat, $C_{15}H_{17}(O.C_2H_3O)O_2$; letzteres schmilzt bei 154°.

Desmotroposantonin und Lävodesmotroposantonin sind nicht optische Antipoden, sondern gehören verschiedenen Paaren von Stereomeren an. Durch Zusammenkristallisieren ihrer oben genannten Acetylderivate entsteht ein partiell racemisches Acetyldesmotroposantonin, $C_{15}H_{17}(O.C_2H_3O)O_2$, vom Schmelzp. 142°, welches bei der Hydrolyse ein Gemenge von Desmotroposantonin und Lävodesmotroposantonin liefert. Dagegen treten die Acetylderivate des Iso- und Lävodesmotroposantonins zu dem Acetylderivat des racemischen Desmotroposantonins zusammen, welches bei 145° schmilzt. Bei der Hydrolyse entsteht Racemo-desmotroposantonin, $C_{15}H_{18}O_3$, vom Schmelzp. 198°.

---

[1]) Vgl. Andreocci, Atti d. real. Accad. dei Lincei, Rend. [5] 8, I. 83 (1899). — [2]) Gazz. chim. Ital. 23, II, 484 (1893); 25, I, 477 (1895). — [3]) Atti d. real. Accad. dei Lincei, Rend. [5] 7, II, 322 (1898).

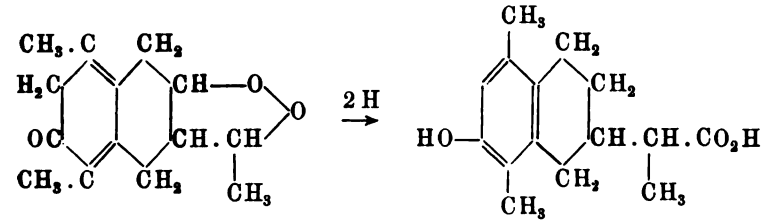
Die santonigen Säuren. Desmotroposantonin und seine Isomeren werden durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in die sogenannten santonigen Säuren verwandelt, und zwar unter gleichzeitiger Aufspaltung des Laktonringes, nach dem Schema



Auch Santonin geht, unter Umlagerung der Ketogruppe in die Enolgruppe (S. 1054), in eine dieser Säuren, die d-santonige Säure, über.

d-Santonige Säure, $C_{15}H_{20}O_3$, wurde zuerst von Cannizaro und Carnelutti[1]) durch längeres Kochen von Santonin mit viel Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von rotem Phosphor erhalten und näher untersucht. Die Reduktion gelingt nach Andreocci[2]) leichter durch Auflösen von Santonin (1 kg) in konzentrierter Salzsäure (5 Liter vom spez. Gew. 1,18), Versetzen der Lösung des dabei entstehenden Desmotroposantonins (S. 1054) mit Zinnchlorürlösung (2,5 Liter, 1,25 kg Zinn enthaltend und mit Chlorwasserstoff gesättigt). Während 12tägigem Stehen an einem kühlen Orte vollzieht sich die Reaktion nach dem Schema:

Santonin d-Santonige Säure



Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird die d-santonige Säure in bei 178 bis 179° schmelzenden Nadeln erhalten, die unter 5 mm Druck bei 200 bis 260° sieden ($[\alpha]_D = +74{,}5°$). Beim Erhitzen mit Baryumhydroxyd auf 360° und darüber entsteht Dimethylnaphtol (S. 1049); auf 300 bis 360° für sich erhitzt, liefert die Säure Propionsäure, Dimethylnaphtol, sowie ein Dihydrodimethylnaphtol und wenig 1,4-Dimethylnaphtalin; über Zinkstaub destilliert, zersetzt sie sich in Dimethylnaphtol, 1,4-Dimethylnaphtalin, Propylen und wenig p-Xylol.

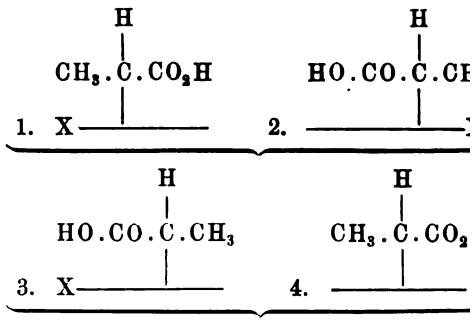
d-Santonige Säure ist zugleich eine Säure und ein Naphtol. Mit Methyl- und Äthylalkohol und Chlorwasserstoff esterifiziert, gibt sie

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1574 (1879). — [2]) Gazz. chim. Ital. 25, I, 485 (1895).

wie Andreocci und Bertolo[1]) später gefun
d-santonige Säure auch bei der Reduktion von Lävod
(S. 1056) mit Zinkstaub und Essigsäure gebildet. Fern
ihr durch Spaltung des Cinchoninsalzes[2]) ihrer racemis
153 bis 155° schmelzenden r-santonigen oder isosa
welche Cannizaro und Carnelutti beim Erhitze
Säure mit Baryumhydroxyd auf den Schmelzpunkt d
und auch durch Reduktion des r-Desmotroposantoni
Zink und Essigsäure entsteht. Der Methylester
Säure, welche durch Vereinigung gleicher Teile der
l-santonigen Säure entsteht, schmilzt bei 111°, der Äth

l-Santonige Säure, $C_{15}H_{20}O_3$, oder isodesmo
Säure entsteht durch Reduktion von Isodesmotropo
mit Zinkstaub und Essigsäure[3]); sie wurde ferner als
isomere Componente der r-santonigen Säure beim Sp
mittels Cinchonin erhalten[2]); $[\alpha]_D = -74{,}3$. Das
ihres Äthylesters, $C_{14}H_{18}(CO_2C_2H_5).O.CO.C_6H_5$.

Im Molekül der santonigen Säure tritt uns de
von Stereoisomerie entgegen, daß in ihr nicht nur der
sondern auch die Seitenkette Asymmetrie aufweis
folgenden schematischen Formeln hervorgeht, lassen
dieses Typus voraussehen (X = der Benzolkern):



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 3132 (1898). — Alessandrello, Gazz. chim. Ital. 29, I, 479 (1899); dei Lincei, Rend. [5] 8, I, 583 (1899). — [3]) Andr Ital. 23, II, 488 (1893).

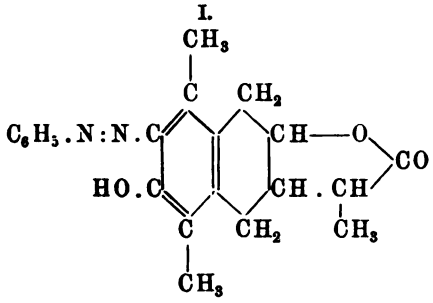
Das eine Paar von Spiegelbildisomeren liegt in den beiden santonigen Säuren vor. Die eine Komponente des zweiten Paares stellt dagegen die folgende Verbindung dar:

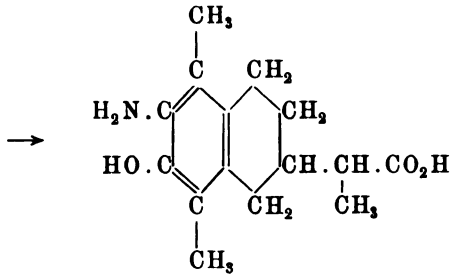
. d-Desmotroposantonige Säure, $C_{15}H_{20}O_3$, wurde von Andreocci[1]) durch Reduktion von Desmotroposantonin mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten. Sie kristallisiert aus Alkohol in Nadeln, welche bei 175° schmelzen; $[\alpha]_D = -53{,}19$. Beim Erhitzen mit Kali (2 Tle.) zerfällt sie ziemlich glatt in 1,4-Dimethyl-2-naphtol und Propionsäure. Der Methylester, $C_{14}H_{18}(CO_2CH_3).OH$, schmilzt bei 86°, die Methyläthersäure, $C_{14}H_{18}(CO_2H)O.CH_3$, bei 107 bis 108°.

Die entsprechende l-Desmotroposantonige Säure ist dagegen nicht dargestellt worden.

Das S. 1055 erwähnte Anilinazoderivat des d-Desmotroposantonins (I.) geht bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in die d-Amino-desmotroposantonige Säure (II.) über:

I.





Die aus dem Hydrochlorid mit Natriumacetat freigemachte Aminosäure ist in Alkalicarbonaten löslich und schmilzt bei 206°. Sie hat sich als völlig ungiftig erwiesen[2]).

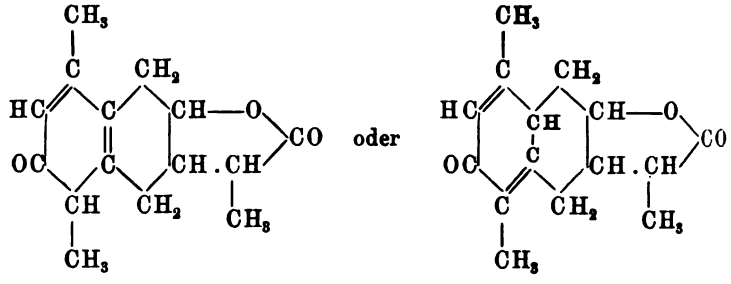
Chromosantonin, $C_{15}H_{18}O_3$.

Das Gelbwerden des Santonins im Sonnenlichte ist eine längst bekannte Erscheinung, welche indes erst in der letzten Zeit, und zwar

[1]) Gazz. chim. Ital. 23, II, 477 (1893); 25, I, 531 (1895); vgl. Wedekind, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 1677 (1898). — [2]) Wedekind, Zeitschrift f. physiol. Chem. 43, 240 (1905).

durch Montemartini[1]) erklärt wurde. Dieser Forscher fand, daß eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften des Santonins der zunehmenden Gelbfärbung parallel geht. Der Schmelzpunkt sinkt schließlich auf 160°, ebenso das Drehungsvermögen, während die Löslichkeit in Alkohol zunimmt. Das gebildete gelbe Chromosantonin hat dieselbe Zusammensetzung und Molekulargröße wie Santonin. Es zeigt die Keton- und Laktonnatur des Santonins, ist aber gegen Oxydationsmittel empfindlicher, dagegen wird es von Reduktionsmitteln schwieriger angegriffen als dieses. Von Reagenzien, welche seine Konstitution nicht verändern, wie Hydroxylamin und Phenylhydrazin, wird es in gelb gefärbte Derivate übergeführt, welche zwar denselben Schmelzpunkt zeigen wie die des Santonins — das Oxim, $C_{15}H_{18}(NOH)O_2$, schmilzt bei 214 bis 216°, das Phenylhydrazon, $C_{15}H_{18}(N_2H.C_6H_5)O_2$, bei 220° —, aber eine verschiedene Drehung zeigen. Durch häufiges Umkristallisieren gehen sowohl Chromosantonin, wie seine gelben Derivate in Santonin bzw. in die ungefärbten Derivate desselben über. Diejenigen Umwandlungen, welche unter Veränderung der Konstitution verlaufen, führen zu denselben Produkten wie beim Santonin. Es ist z. B. die daraus erhaltene santonige Säure bzw. Santonsäure mit den betreffenden, aus Santonin direkt dargestellten Verbindungen identisch.

Montemartini erklärte den Übergang des Santonins in Chromosantonin durch die Annahme, daß eine doppelte Bindung eine andere Stellung einnimmt, im Sinne der Formeln:



Wie aber Wedekind[2]) mit Recht hervorhebt, ist die vorliegende Isomerie zu fein, als daß ein derartiger Bindungswechsel als Ursache annehmbar wäre; wahrscheinlicher erscheint, daß ein Grenzfall von Tautomerie und Isomerie vorliegt, welcher in dem Laktonring verkörpert werden könnte.

---

[1]) Gazz. chim. Ital. 32, I, 325, 344 (1902). — [2]) Die Santoningruppe in der Sammlung chem.-techn. Vorträge von Ahrens 8, Heft 9, S. 335 (1903).

Photosantonsäure und Isophotosantonsäure.

Sestini[1]) fand 1865, daß wenn eine alkoholische oder essigsaure Lösung des Santonins dem Sonnenlicht während längerer Zeit ausgesetzt wird, dieselbe eine Veränderung erleidet. Das Hauptprodukt der in alkoholischer Lösung sich abspielenden Einwirkung wurde Photosantonin genannt und als Diäthylester einer zweibasischen Säure, der Photosantonsäure, $C_{15}H_{22}O_5$, welche daraus durch Verseifen erhalten wurde, aufgefaßt. Villavecchia[2]) zeigte aber, daß das sogenannte Photosantonin tatsächlich ein Monoäthyläther des Photosantonsäurelaktons ist; letzteres entsteht durch Erhitzen der Photosantonsäure auf 100°. In einer Lösung des Santonins in Essigsäure tritt die Isophotosantonsäure, $C_{15}H_{22}O_5$, als Nebenprodukt beim Stehen der Lösung an der Sonne (s. unten) auf.

Die Photosantonsäure kristallisiert aus Alkohol in Prismen, welche rasch erhitzt bei 125 bis 130° schmelzen; sie ist zweibasisch und linksdrehend ($[\alpha]_D$ in Chloroform beträgt — 113,1 bis — 119,3). Wie erwähnt, geht sie schon bei 100° in ihr Lakton, $C_{15}H_{20}O_4$, über, welches den Schmelzp. 153° zeigt. Der Äthylester des Laktons, $C_{14}H_{19}(CO_2C_2H_5)O_2$, welcher Photosantonin (siehe oben) und Photosantonid genannt worden ist, entsteht beim 30- bis 40tägigen Stehen der alkoholischen Lösung an der Sonne, sowie durch Behandlung von Photosantonsäure mit Alkohol und Schwefelsäure; er kristallisiert in großen, dünnen, bei 68 bis 69° schmelzenden Tafeln. Villavecchia erklärte die Reaktion bei der Verwandlung des Santonins in die Photosantonsäure in der Weise, daß die Elemente des Wassers an die Gruppe —CO.CH_2— fixiert würden, wobei eine Ringsprengung zugleich stattfinden sollte, im Sinne der Formel:

$$C_{13}H_{16}O_2\begin{cases}CH_2\\|\\CO\end{cases} + 2\,H_2O = C_{13}H_{18}O_3\begin{cases}CH_3\\\\CO_2H\end{cases}$$

Bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung der Photosantonsäure[3]) entstehen flüssige Diäthylester zweier zweibasischen Dehydrophotosantonsäuren, $C_{15}H_{20}O_4$, einer inaktiven, bei 135,5° schmelzenden, und einer aktiven vom Schmelzp. 139°; die letztere zeigt $[\alpha]_D = + 48{,}31$. Der Übergang der Photosantonsäure in die Dehydrophotosantonsäuren findet unter Abspaltung von einem Molekül Wasser, und zwar unter Affizierung der an der Laktonbindung beteiligten Alkoholgruppe statt:

$$C_{13}H_{20}(CO_2H)_2O = H_2O + C_{13}H_{18}(CO_2H)_2.$$

[1]) Vgl. Gazz. chim. Ital. 6, 357 (1876); Sestini und Danesi, ibid. 12, 182 (1882); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 1200 (1885). — [2]) Atti d. real. Accad. dei Lincei, Rend. [4] 1, II, 721 (1885). — [3]) Cannizaro und Gucci, ibid. [5] 1, II, 149 (1892); Villavecchia, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 2859 (1885); Francesconi u. Venditti, Gazz. chim. Ital. 32, I, 281 (1902).

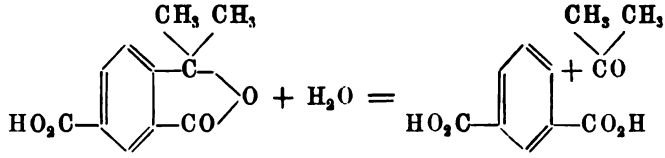
Isophotosantonsäure, $C_{15}H_{22}O_5$, wurde von **Cannizaro** und **Fabris**[1]) als Nebenprodukt bei der Belichtung der essigsauren Lösung des Santonins aufgefunden. Sie ist eine einbasische Oxysäure und kristallisiert aus Alkohol in dicken rhombischen Kristallen, welche auf 100° erhitzt, leicht in ihr Lakton, das **Isophotosantonsäurelakton**, $C_{15}H_{20}O_4$, übergeht. Isophotosantonsäure liefert ein **Monoacetat**, $C_{15}H_{21}O_5(CO.CH_3)$ und ein **Diacetat**, $C_{15}H_{20}O_5(C_2H_3O)_2$, die bei 183° bzw. 163 bis 166° schmelzen; beide entstehen aus Santonin und Essigsäure an der Sonne.

Die von **Villavecchia** gegebene Erklärung über die Entstehung der Photosantonsäure (siehe oben) wurde durch den oxydativen Abbau dieses Körpers seitens **Cannizaros und Guccis**[2]) bestätigt. Die beiden oben genannten Dehydrophotosantonsäuren gaben beim Erhitzen mit Baryumhydroxyd einen Kohlenwasserstoff, $C_{13}H_{20}$:

Dehydrophotosantonsäure

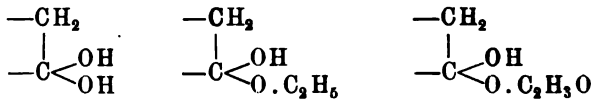
$$C_{15}H_{18}(CO_2H)_2 = 2\,CO_2 + C_{13}H_{20},$$

welcher Brom nicht addierte. Dieser Kohlenwasserstoff, wie auch die Dehydrophotosantonsäuren, lieferten bei der Oxydation mit Chromsäure eine einbasische Säure, $C_{11}H_{10}O_4$, welche beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure zwei Wasserstoffatome aufnahm und bei der Destillation mit Kali in Aceton und Isophtalsäure gespalten wurde. Die Säure, $C_{11}H_{10}O_4$, ist folglich Dimethylphtalid-4-carbonsäure von der Konstitution:



Aus diesem Verlauf der Oxydation wird die obige Annahme bestätigt, daß die Photosantonsäure unter Aufspaltung des carbonylhaltigen Ringes entsteht.

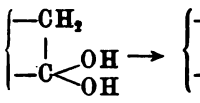
In einer späteren Arbeit von **Francesconi und Venditti**[3]) wurde die Bildung der Photosantonsäure bzw. der Isophotosantonsäure in folgenderweise interpretiert. Der Vorgang beginnt mit einer Addition von Wasser bzw. Alkohol oder Essigsäure an die Carbonylgruppe, wobei folgende Gruppierungen momentan auftreten können:



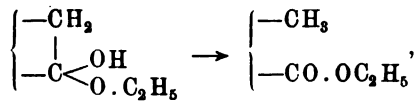
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2260 (1886); vgl. **Villavecchia**, loc. cit. — [2]) Atti d. real. Accad. dei Lincei, Rend. [5] **1**, II, 149 (1892). — [3]) Gazz. chim. Ital. **32**, I, 281 (1902).

Unter dem Einfluß der durch das Sonnenlicht zugeführten Energie können dieselben unter Sprengung der Ringbildung je nach den Umständen verschiedenartig zerfallen, einerseits in Photosantonsäure und Photosantonin (Photosantonid):

Photosantonsäurebildung

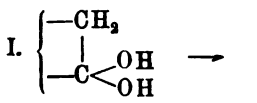


Photosantoninbildung

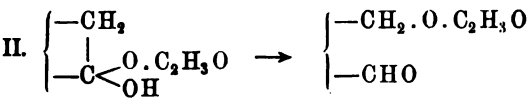


andererseits in Isophotosantonsäure (I.), bzw. deren Acetylderivat (II.):

I.

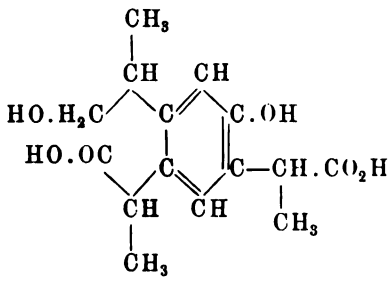


II.



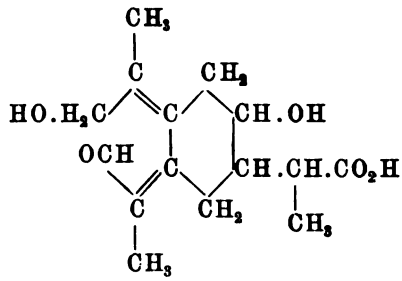
Die beiden Arten von Vorgängen verlaufen in Wirklichkeit nebeneinander, aber mit verschiedener Schnelligkeit.

In der Tat zeigt die Isophotosantonsäure die Eigenschaften eines Aldehyds, was sich durch Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung und Fehlingscher Lösung, Bildung eines Oxims und eines Hydrazons kundgibt. Bei der Oxydation wird ferner die einbasische Isophotosantonsäure in eine zweibasische Dioxysäure, die bei 283 bis 284° schmelzende Bishydroxyisophotosantonsäure, $C_{15}H_{20}O_6$, verwandelt, welche kein Carbonyl mehr enthält, die aber wegen ihrer großen Beständigkeit als eine aromatische Substanz gekennzeichnet wird. Der Säure wurde daher die folgende Konstitution zuerteilt:



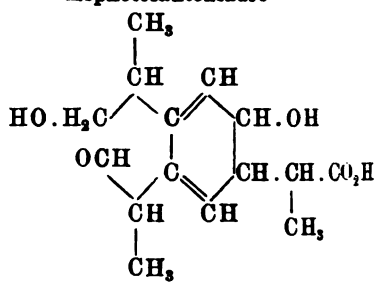
Da es nicht anzunehmen ist, daß die beiden Doppelbindungen in der ursprünglichen Isophotosantonsäure erst während der Oxydation aus den Seitenketten in den Ring gewandert sind, nehmen Francesconi und Venditti an, daß jene auch schon im Ringsystem der Isophotosantonsäure vorhanden sind; sie erteilten ihr daher die Formel II., statt der aus der Konstitution des Santonins herzuleitenden Formel I.:

I.



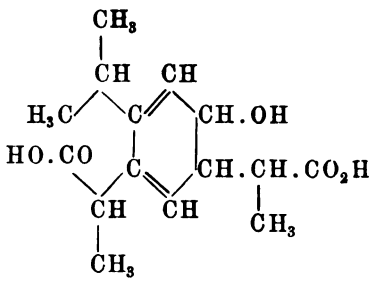
Isophotosantonsäure

II.



Die mit der Isophotosantonsäure gleichzeitig entstehende Photosantonsäure dürfte ex analogia durch die Einwirkung des Lichtes dieselbe Anordnung der Doppelbindungen haben:

Photosantonsäure



Santonsäure und ihre Abkömmlinge.

Die Santonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, wurde von Cannizaro und Sestini[1] durch Kochen von Santonin mit konzentrierter Baryumhydroxydlösung dargestellt[2]). Sie kristallisiert in orthorhombischen Kristallen, welche bei 163,6° schmelzen und das spez. Gew. 1,251 zeigen, und ist optisch aktiv, mit $[\alpha]_D = -74$ in Chloroformlösung ($p = 27{,}192$[3]). Die

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1201 (1873); vgl. Hvoslef, ibid. **6**, 1471 (1873). — [2]) Vgl. Francesconi, Gazz. chim. Ital. **29**, II, 183, 224 (1899). — [3]) Nasini, ibid. **13**, 164 (1883); vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2210 (1880).

Salze der Santonsäure sind in Alkohol leicht löslich und wenig charakteristisch.

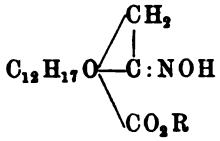
Der **Methylester**, $C_{14}H_{19}O_2.CO_2CH_3$, schmilzt bei 86 bis 86,5°, der **Äthylester**, $C_{14}H_{19}O_2.CO_2C_2H_5$, bei 88 bis 89°.

Für die Beurteilung der Konstitution der Santonsäure kommen folgende Umstände in Betracht, welche von **Francesconi**[1]) zu diesem Zwecke verwertet worden sind.

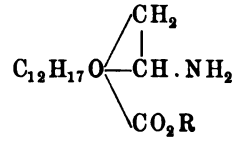
Santonsäure läßt sich nicht in Santonin zurückverwandeln und ist unfähig ein Lakton zu bilden, was schon auf eine abweichende Konstitution hindeutet. Ebensowenig ist es möglich, die Santonsäure oder ihre Abkömmlinge zu der santonigen Säure bzw. ihren Analogen zu reduzieren. Dieselbe bildet das **Oxim**, $C_{15}H_{21}NO_4$, welches bei 186 bis 187° schmilzt; auch der Methylester[2]) und Äthylester[3]) lassen sich oximieren. Phenylhydrazin führt die Säure in das bei 174° schmelzende **Phenylhydrazon**, $C_{21}H_{26}N_2O_3$, über, und der Äthylester liefert ebenfalls das entsprechende **Esterhydrazon**, $C_6H_5N_2H.C_{14}H_{19}O.CO_2.C_2H_5$, das bei 115 bis 116° schmilzt. Dadurch ist eine Carbonylgruppe in der Santonsäure erwiesen.

Das Oxim des Äthylesters läßt sich zu dem entsprechenden **Santoninsäureäthylester**, $H_2N.C_{14}H_{20}O.CO_2.C_2H_5$, reduzieren, der bei 140 bis 141° schmilzt und stark alkalisch reagiert. Salpetrige Säure verwandelt diesen Körper in den entsprechenden Ester der ungesättigten **Hyposantonsäure**, $C_{15}H_{20}O_3$, welche bei 135 bis 136° schmilzt. **Francesconi** erläutert diese Umwandlungen, welche dem Übergang von Santonin in Hyposantoninsäure (S. 1052) entsprechen, durch die Formeln:

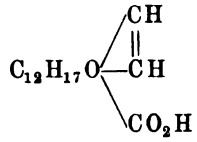
Santonsäureesteroxim



Aminosantonsäureester



Hyposantonsäure



Santonsäure geht durch Acetanhydrid in eine **Acetylverbindung**, $C_{15}H_{19}O_4(C_2H_3O)$, über, welche bei 197 bis 198° schmilzt und durch

[1]) **Gazz. chim. Ital.** 22, I, 181 (1892); 23, II, 457 (1893); 25, II, 461 (1895); 29, 181 (1899); Atti d. real. Accad. dei Lincei, Rend. [5] II, 214 (1899); **Chem. Centralbl.** 1899, II, 995. — [2]) Wedekind, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1411 (1899); Harries und Stähler, ibid. 37, 258 (1904). — [3]) **Francesconi**, Gazz. chim. Ital. 22, I, 189 (1892).

alkoholisches Kali in Santonsäure zurückverwandelt wird. Di wird eine Hydroxylgruppe in dem Molekül derselben angezeigt.

Der konstitutionelle Unterschied zwischen Santonin und S säure tritt ferner durch das Verhalten gegen Oxydationsmittel h Während ersteres entweder gar nicht angegriffen oder verbrannt liefert die Santonsäure, in der Kälte mit alkalischer Kaliumperman lösung behandelt, die vierbasische α-Santorsäure, nach der Glei (Francesconi):

$$C_{15}H_{20}O_4 + 9O = H_2O + 2CO_2 + C_{13}H_{18}O_8.$$

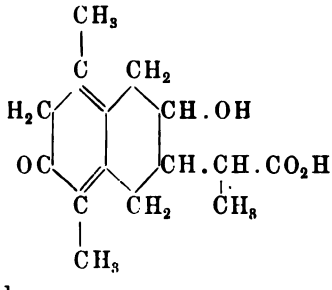
Die α-Santorsäure schmilzt bei 176° und geht dabei in ih hydrid, $C_{13}H_{16}O_7$, über, welches bei 192 bis 193° schmilzt. Koc Essigsäureanhydrid erzeugt ein Dianhydrid, $C_{13}H_{14}O_6$, vom Sch 151 bis 152°. Beim Stehen mit Wasser geht sowohl letzteres w Monoanhydrid in die

β-Santorsäure, $C_{13}H_{18}O_8$, über, die nur schwierig krista und schon bei 140° in das Monoanhydrid, $C_{13}H_{16}O_7$, verwandelt Mit Essigsäureanhydrid liefert die Säure ein bei 135° schmel Dianhydrid, $C_{13}H_{14}O_6$, das seinerseits durch kaltes Wasser α-Santorsäure (nebenbei entsteht wenig β-Santorsäure), und Erhitzen über den Schmelzpunkt in das Dianhydrid vom Sch 151 bis 152° (s. oben) übergeht.

Durch dieses Verhalten werden die beiden Santorsäuren als omere Körper charakterisiert. Beide sind gegen Brom und K permanganat indifferent und stellen, in Anbetracht ihrer Zusa setzung, gesättigte alicyklische, und zwar monocyklische C säuren dar.

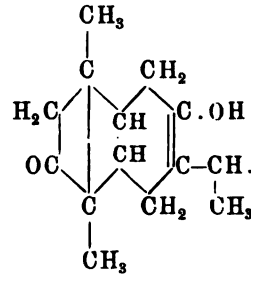
Um nun die Verschiedenheit der Santonsäure von den K der Santoningruppe durch einen geeigneten Ausdruck anzugeben, Francesconi an, daß beim Kochen des Santonins mit Baryt neben der Aufspaltung des Laktonringes, eine Verschiebung der dop Bindungen in der somit gebildeten Santoninsäure im Sinne fol Formeln I. bzw. II. eintritt:

Santoninsäure



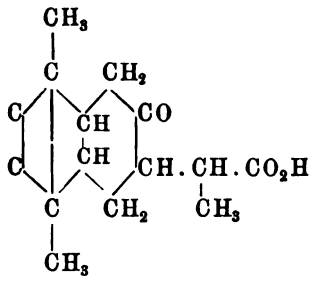
→ I.

Santonsäure

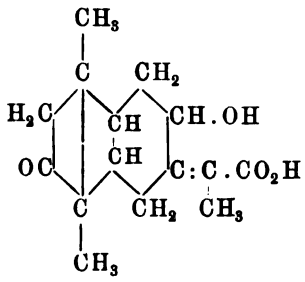


oder

nere Form der Santonsäure



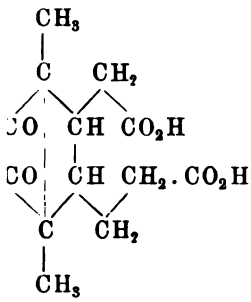
III.



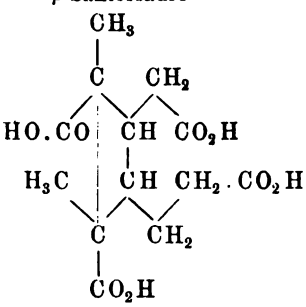
e Formel II. trägt der von Francesconi[1]) ermittelten Bildung antonsäuredioxims, $C_{15}H_{20}(NOH)_2O_2$ (Schmelzp. 120 bis 125° ersetzung), Rechnung. Außerdem erklärt sie die später zu be- de Stereoisomere der Santonsäure und Metasantonsäure (vgl.). Nach Harries und Stähler[2]) käme außer der Formel I. e Formel III. in Betracht.

i der Oxydation der Santonsäure wird dann sowohl der carbonyl- Tetramethylenring jenseits der para-Bindung, wie auch der Hexamethylenkern aufgespalten, unter Bildung der α-Santor- welche ihrerseits nur durch die verschiedene räumliche Lagerung n dem zurückgebliebenen Tetramethylenring gebundenen Gruppen und CH_3) von der β-Santorsäure sich unterscheidet:

Santorsäure



β-Santorsäure



der Natronschmelze wandelt sich α-Santorsäure in verhältnis- einfache Derivate um. Bei 250 bis 260° spalten sich nach der ng

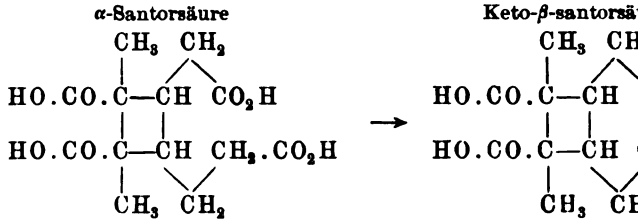
$$C_{18}O_3 + 2\,H_2O = CH_3.CO_2H + CO_2 + H_2 + C_{10}H_{16}O_6$$

ure und Kohlendioxyd ab, und es entstehen zwei isomere, drei- Santoronsäuren, eine aktive und eine inaktive. Beim Er- auf 280° findet Kohlendioxydabspaltung abermals statt. Das

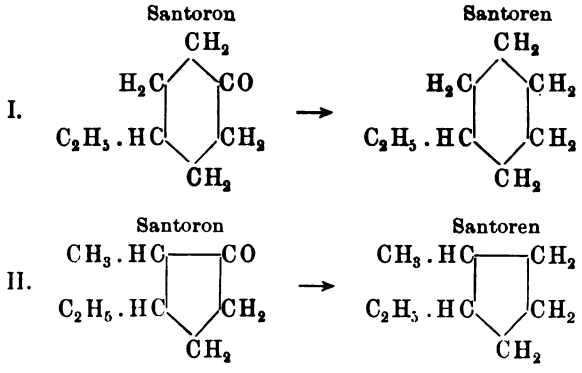
---

Gazz. chim. Ital. 29, II, 227 (1899). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1904).

Produkt ist nunmehr eine Ketodicarbonsäure, die bei 213 schmelzende Keto-β-santorsäure, $C_{12}H_{16}O_5$, deren Kor Francesconi durch folgendes Schema veranschaulichte:



Schließlich entsteht in der alkalischen Schmelze bei 380 ein Keton, das Santoron, $C_8H_{14}O$, welches mit Jodwasser und Phosphor zu einem Kohlenwasserstoff, dem Santoren reduziert wird. Francesconi zieht für diese Körper folgende in Betracht, nach denen sie entweder als Cyklohexan- oder Cyk derivate erscheinen:



Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß die für Sant Santoren angenommenen Formeln viel hypotetisches einschließ

Wird die Santonsäure mit Essigsäureanhydrid in Gegen Natriumacetat einige Stunden lang gekocht, so entsteht die D metasantonsäure, $C_{15}H_{18}(O.C_2H_3O)_2O_2$, welche aus Al Nadeln vom Schmelzp. 207° kristallisiert (Francesconi[1]). I seifen geht sie in

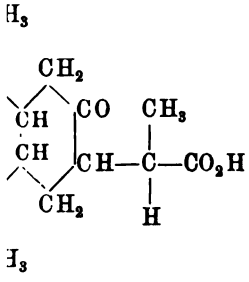
Metasantonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, über, welche auch beim von Santonsäure mit Eisessig auf 300° entsteht. Sie wurde z Cannizaro[2]) aus der gegen 170° schmelzenden Hydrosant $C_{15}H_{22}O_4$, welche beim Behandeln von Santonsäure mit Natriun gewonnen wurde und beim Erhitzen mit Eisessig in da

[1]) Gazz. chim. Ital. 25, II, 462 (1895). — [2]) Jahresber. 187

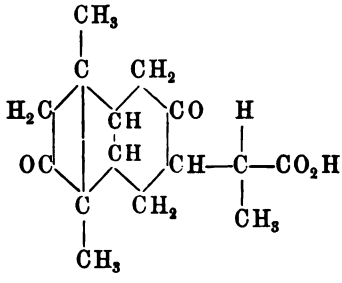
ntonid, $C_{15}H_{20}O_3$, vom Schmelzp. 155 bis 156° übergeht, xydation mit Silberoxyd gewonnen. Ferner entsteht Meta- e durch Destillation von Santonsäure im luftverdünnten wie beim Kochen von Santonid (S. 1070) mit Kalilauge und ihres Laktons, des Isosantonins oder, wie es Francesconi tasantonins mit Sodalösung[1]).

antonsäure schmilzt bei 101° und gleicht sowohl in dem hen, wie im chemischen Verhalten so sehr der Santonsäure, esconi für die Stereoisomerie der beiden Körper eingetreten ssigsäureanhydrid entsteht die Acetylmetasantonsäure, $C_2H_3O)O_3$, welche bei 202 bis 203° schmilzt, Hydroxyl- ert unter Bildung eines Dioxims vom Schmelzp. 115 bis dem Methyl- und Äthylester der Säure werden Monoxime bei der Oxydation liefert Metasantonsäure außerdem dieselben produkte (Santorsäuren, siehe S. 1066), wie die Santonsäure. edene Konfiguration der beiden Säuren ist als eine Kombi- alicyklischer cistrans-Isomerie mit optischer Isomerie in der aufzufassen, im Sinne der Formeln (vgl. S. 1058):

nsäure



Metasantonsäure



Behandeln von Metasantonsäure mit konzentrierter Schwefel- sie, wie Valente fand, in das sogenannte Isosantonin, über, welches auch durch Erwärmen von Santonin mit ure auf dem Wasserbade entsteht. Da es, mit Soda hydro- Metasantonsäure verwandelt wird, und folglich das Lakton antonsäure ist, schlug Francesconi vor, es als Meta- zu bezeichnen. Es schmilzt bei 137 bis 138° und liefert ylamin ein bei 220° schmelzendes Oxim, $C_{15}H_{18}(NOH)O_2$, der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure das bei 181 hmelzende Hydrometasantonin, $C_{15}H_{20}O_3$, liefert, das wieder mit Hydroxylamin reagiert, unter Bildung des Oxims, $H)O_2$. Diese Oxime liefern bei der Reduktion keine Amine, e sich von den Oximen des Santonins und der Santonsäure 65) unterscheiden. Während ferner Santonin durch Ein-

[1]) nizaro und Valente, Jahresber. 1880, 894.

santonin in Parasantonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, über, schmilzt, mit Essigsäureanhydrid Parasantonid und Jodwasserstoffsäure α- und β-Metasantonid liefert.

Beim längeren Kochen von Santonsäure mit Eise des Rückstandes auf 180° entsteht in kleiner M $C_{15}H_{18}O_3$, welches mit Santonin isomer ist, bei 127° Kalilauge zu Metasantonsäure hydrolysiert wird [1]). Beziehungen des Santonids zu Santonsäure und Met nicht festgestellt. Santonid zeigt das höchste D ($[\alpha]_D = 744{,}61$), welches bisher beobachtet worden ist (

Beim Eindampfen der Lösung von Santonid Salzsäure wird Isosantonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, gebild bei 152°, wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in verwandelt und läßt sich nicht oximieren.

Parasantonid, $C_{15}H_{18}O_3$, bildet sich, wenn Erhitzen von Santonsäure mit Eisessig erhaltenen Rüc Santonid) auf 260° erhitzt. Es stellt rhombische, bei Kristalle dar, deren Drehungsvermögen in Chloroform beträgt (Nasini). Über die zugehörige Parasanton

Mit dem obigen Metasantonin sind α- und β-M nicht zu verwechseln, welche gleichzeitig beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entstel Acetylchlorid, Acetanhydrid und Phosphorpentachlori

α-Metasantonin, $C_{15}H_{18}O_3$, kristallisiert aus triklinen Nadeln, die bei 160,5° schmelzen, bei 238 bi aus Kalilauge unverändert auskristallisieren; $[\alpha]_D =$

β-Metasantonin, $C_{15}H_{18}O_3$, kristallisiert mono bei 136°; $[\alpha]_D = +118{,}76$ [3]).

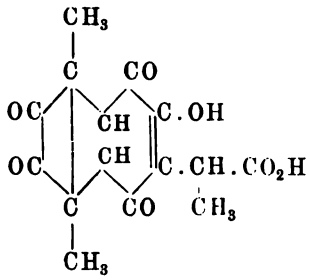
Die Konstitution sowohl des Santonids, Parasanto gehörigen Säuren, wie auch die des α- und β-Metasa Isosantonsäure bleibt bis auf weiteres unaufgeklärt.

---

[1]) Cannizaro und Valente, Jahresber. **1878**, 826; und Nasini, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2208 (1880 chim. Ital. **13**, 149 (1883). — [2]) Cannizaro und Amat chem. Ges. **7**, 1105 (1874); Cannizaro und Carnelutti 828; **1880**, 895. — [3]) Carnelutti und Nasini, Ber. d. **13**, 2210 (1880).

Dagegen läßt sich die Triketosantonsäure, $C_{15}H_{14}O_7$, welche neben dem bei 187 bis 188° schmelzenden Tribrom-α-santonin, $C_{15}H_{15}Br_3O_3$, bei der Einwirkung von Brom auf eine feuchte Lösung des Santonins in Chloroform entsteht, in folgenderweise formulieren (Francesconi[1]):

Triketonsantonsäure



Die Triketosantonsäure schmilzt, aus Wasser kristallisiert, bei 234° unter Zersetzung. Sie bildet mit Hydroxylamin ein Dioxim, $C_{15}H_{14}(NOH)_2O_5$, sowie ein Dioximanhydrid, $C_{15}H_{14}(N_2O)O_5$, und läßt sich durch Sättigen der alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas in den Äthylester, $C_{14}H_{18}O_5.CO_2C_2H_5$, verwandeln, der bei 157 bis 158° schmilzt.

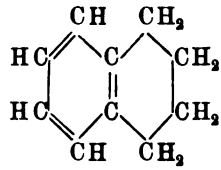
2. Tetrahydronaphtalin und Derivate.

Die theoretisch wichtigen Verbindungen dieser Gruppe wurden schon früher im allgemeinen Teil ausführlich behandelt (S. 58 ff.). Es erübrigt noch, ihre Eigenschaften an dieser Stelle kurz anzugeben; zugleich ist zu erwähnen, daß außerdem einige der eben behandelten Abkömmlinge der Santoningruppe, wie Hyposantonin und Hyposantoninsäure (S. 1052), Desmotroposantonin (S. 1054) und die santonigen Säuren (S. 1057) zu der Gruppe des Tetrahydronaphtalins gehören.

Das Tetrahydronaphtalin, $C_{10}H_{12}$, wurde zuerst von Baeyer[2]) durch Erhitzen von Naphtalin mit Jodphosphonium auf 170 bis 190°, später von Gräbe und Guye[3]) unter Anwendung von Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und rotem Phosphor bei einer Temperatur von 215 bis 225° erhalten und durch Überführung in ihre Sulfonsäure vom Naphtalin getrennt[4]). Mit diesem Produkt scheint der Kohlenwasserstoff (Siedep. 205°, spez. Gew. $D_4^0 = 0{,}9825$) identisch zu sein, den Sabatier und Senderens[5]) durch Hydrierung des Naphtalins mit

[1]) Gazz. chim. Ital. 29, II, 181 (1899). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 155, 276 (1870). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 3028 (1883); vgl. Gräbe, ibid. 5, 678 (1872). — [4]) Friedel und Crafts, Bull. soc. chim. [2] 42, 66 (1884). — [5]) Compt. rend. 132, 1257 (1901); vgl. Leroux, ibid. 139, 672 (1904).

Wasserstoff bei 200° in Gegenwart von fein verteiltem Nickel erhielt
Ferner stellten Bamberger und Bordt[1]) ein Tetrahydronaphta
durch Kochen des ar-Tetrahydro-α-naphtylhydrazins mit Kupfersulf
lösung dar. Der dabei erhaltene Körper, welchem unzweifelhaft d
Konstitution



zukommt, zeigte jedoch andere Eigenschaften als der von den ers
genannten Forschern erhaltene. Während der vermittelst Jodwasse
stoff bei höherer Temperatur erhaltene Kohlenwasserstoff bei 205° sied
(Quecksilber i. D.) und penetrant riecht, zeigte dieses Tetrahydronaphtal
unter 708 mm Druck den Siedep. 206° und einen naphtalinähnlich
Geruch. Das erstere Produkt könnte unter Umlagerung des hydriert
Kernes entstanden sein (vgl. unter Dekahydronaphtalin). Es liefert
der Oxydation Phtalsäure, während das Tetrahydronaphtalin von Ba
berger und Bordt in eine andere Säure übergeht. Letzteres
unbeständig, färbt sich an der Luft braun und entfärbt sowohl Kaliu
permanganat wie Brom momentan.

Durch Einwirkung von Chlor und Brom stellte Leroux (loc. ci
ein Monochlortetrahydronaphtalin, $C_{10}H_{11}Cl$, sowie Bromderiva
des Tetrahydronaphtalins dar.

Ein Tetrachlorderivat des Tetrahydronaphtalins liegt ferner in de
längst bekannten Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$, vor, welch
neben Naphtalindichlorid bei der Einwirkung von Kaliumchlorat u
Salzsäure auf Naphtalin (Laurent[2]), sowie beim Einleiten von Chl
in eine Chloroformlösung des Naphtalins entsteht (Schwarzer[3]).
kristallisiert aus Chloroform in großen Rhomboëdern vom Schmelz
182°, welche in kochendem Alkohol nur wenig löslich sind. Dur
Kochen mit alkoholischem Kali liefert es 1,4- und 1,3-Dichlornapht
lin[4]). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Phtalsäure, wesha
das Naphtalintetrachlorid eine wichtige Anwendung in der Techn
gefunden hat.

Als Derivate des Tetrahydrophtalins sind ferner die zahlreich
Tetrachloradditionsprodukte der Chlornaphtaline aufzufassen.

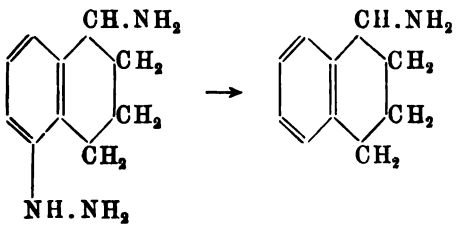
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 631 (1889). — [2]) Ann. Chem. Phar
8, 8 (1833); Grimaux, Bull. soc. chim. **18**, 207 (1872); **19**, 396 (187
Faust und Saame, Ann. Chem. Pharm. **160**, 65 (1871). — [3]) Ber.
deutsch. chem. Ges. **10**, 379 (1877). — [4]) Armstrong und Wynne, Pr
Chem. Soc. 1888—1889, 104.

Aminoderivate des Tetrahydronaphtalins.

Es sind sowohl Monamine wie Diamine bekannt, die bei der Hydrierung der Amino- und Diaminonaphtaline mit Natrium und Äthyl- bzw. Amylalkohol entstehen (Bamberger). Wie S. 60 und 70 angegeben, verläuft die Hydrierung verschieden, je nachdem die Aminogruppe in der α- oder in der β-Stellung am Naphtalinkern vorhanden ist, indem dabei entweder das nicht substituierte oder das substituierte Ringsystem beteiligt wird. Im zweiten Falle findet eine „alicyklische Hydrierung" statt, und es entstehen hydrierte Amine mit aliphatischer Funktion (ac-Tetrahydronaphtylamine). Im ersten dagegen, Bamberger nannte sie „aromatische Hydrierung", bleibt der aromatische Charakter des Naphtylamins auch in den Wasserstoffadditionsprodukten (ar-Tetrahydronaphtylaminen) erhalten, indem der Wasserstoff an den nicht substituierten Ring herantritt. Das β-Naphtylamin gibt hauptsächlich ac-Tetrahydro-β-naphtylamin, neben kleinen Mengen von ar-Tetrahydro-β-naphtylamin. α-Naphtylamin liefert dagegen ausschließlich ar-Tetrahydronaphtylamin.

ac-Tetrahydro-α-naphtylamin, $C_{10}H_{11}.NH_2$, ist daher durch Hydrierung nicht direkt darstellbar. Bamberger und Bamman[1]) erhielten es durch Einwirkung von Kupfersulfat auf die heiße Lösung von ac-Tetrahydro-1-amino-5-naphthylhydrazin, wobei der Hydrazinrest eliminiert wird:



Die Base ist ein farbloses, zähflüssiges Öl, welches unter einem Druck von 714 mm bei 246,5° siedet. Sie besitzt einen scharf basischen, ammoniakalischen Geruch, bläut Lackmus, deplaziert Ammoniak aus seinen Salzen und zieht Kohlensäure aus der Luft begierig an. Mit salpetriger Säure entsteht ein gut kristallisierendes, bei 138 bis 139° schmelzendes Nitrit, $C_{10}H_{11}.NH_2.HNO_2$, welches gegen Wasser selbst bei 100° völlig unempfindlich ist. Die Base ist weder diazotierbar, noch der Kombination mit Diazoverbindungen unter Farbstoffbildung zugänglich. Mit Eisenchlorid entsteht in der Kälte keine, in der Wärme eine rotbraune Färbung. Kaliumbichromat erzeugt keine Farbreaktion.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 963 (1889).

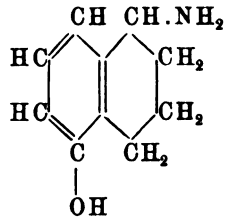
Die Salze mit Mineralsäuren reagieren neutral. Benzoldiazoniumchlorid erzeugt eine Diazoamidoverbindung, $C_6H_5.N:N.NH.C_{10}H_{11}$.

Das Hydrochlorid, $C_{10}H_{11}.NH_2.HCl$, kristallisiert in seidenglänzenden, zu Knollen vereinigten Nadeln, das Chlorplatinat, $(C_{10}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$, in zollangen glänzenden Prismen von orangegelber Farbe (Schmelzp. 190° unter Gasentwickelung).

Das Acetylderivat, $C_{10}H_{11}.NH.CO.CH_3$, mit Essigsäureanhydrid erhalten, schmilzt bei 148 bis 149° und bildet haarfeine, seidenglänzende Nadeln.

Bei der Oxydation mit sodaalkalischer Kaliumpermanganatlösung wird das ac-Tetrahydro-α-naphtylamin zu o-Hydrozimtcarbonsäure aufgespalten (S. 64).

Ein Derivat der oben beschriebenen Base ist das ac-Tetrahydro-1,5-aminonaphtol, $C_{10}H_{10}(NH_2).OH$, von der Konstitution:



Diese Verbindung entsteht in normaler Weise beim Kochen des Diazoderivates des ac-ar-Tetrahydro-1,5-naphtylendiamins mit Wasser (Bamberger und Bamman[1]). Sie ist eine ölige Base und besitzt einen scharfen, ammoniakalischen Geruch, wogegen die Phenoleigenschaften insoweit zurücktreten, daß sie in Natronlauge nicht löslich ist. Das Diacetylderivat, $C_{10}H_{10}(O.C_2H_3O)NH.C_2H_3O$, schmilzt bei 151°.

ac-Tetrahydro-β-naphtylamin, $C_{10}H_{11}.NH_2$, dessen Bildung oben, sowie S. 60 angegeben wurde, gleicht seinem Isomeren völlig[2]). Zur Abscheidung von dem nebenbei gebildeten ar-Tetrahydro-β-naphtylamin wird die ätherische Lösung mit Kohlensäure gesättigt, wobei das Carbonat, $(C_{10}H_{11}.NH_2)_2.H_2CO_3$, ausfällt. Zur Reinigung wird das gut kristallisierte Salz in 5- bis 8proz. Essigsäure gelöst; die aromatischen Begleiter bleiben als leicht trennbares Öl zurück[3]). Die durch Alkalien freigemachte Base, eine wasserhelle, dickliche Flüssigkeit von piperidinähnlichem, ammoniakalischem Geruch, siedet unter 710 mm Druck bei 249,5° und besitzt bei 16° das spez. Gew. 1,031. Es reagiert den aliphatischen, primären Aminen ähnlich und ist wie diese gegen Fehlingsche Lösung und ammoniaklisches Silbernitrat beständig

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 960 (1889). — [2]) Bamberger, ibid. **20**, 2915 (1887); Bamberger und Müller, ibid. **21**, 847, 1112 (1888). — [3]) Bamberger und Kitschelt, ibid **23**, 876 (1890).

terscheidet sich aber von den ersteren durch die Bildung eines auch ren kochendes Wasser beständigen Nitrites, $C_{10}H_{11}.NH_2.HNO_2$, lches in langen, wasserhellen Prismen kristallisiert, die bei 160° unter setzung schmelzen. Mit Benzoldiazoniumchlorid entsteht eine Diazoidoverbindung, $C_6H_5.N:N.NH.C_{10}H_{11}$.

Das Hydrochlorid, $C_{10}H_{11}.NH_2.HCl$, bildet silberweiße, perltterglänzende Tafeln, die bei 237° schmelzen. Das Chloroplatinat llt orangegelbe, platte Prismen dar, welche in heißem Wasser leicht lich sind.

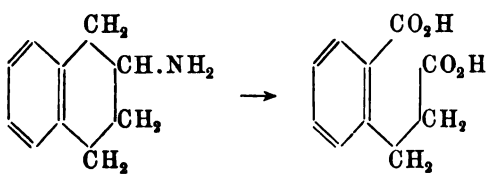
Die Acetylverbindung, $C_{10}H_{11}.NH.CO.CH_3$, schmilzt bei 7,5°, die Benzoylverbindung, $C_{10}H_{11}.NH.CO.C_6H_5$, bei 150 bis 1°. Beim Erhitzen des Carbonates der Base mit Benzaldehyd entsteht Benzylidenverbindung, $C_{10}H_{11}.N:CH.C_6H_5$, welche in Tafeln m Schmelzp. 52° kristallisiert.

Schwefelkohlenstoff reagiert zunächst, genau wie bei den aliphachen Basen, unter Bildung des sulfocarbaminsauren Salzes, $_{10}H_{11}.NH_2).HS.CS.NH.C_{10}H_{11}$, welches beim Kochen mit Alkohol den Thioharnstoff, $CS(NH.C_{10}H_{11})_2$, vom Schmelzp. 166,5° überht. Mit Phenylsenföl entsteht der Phenyltioharnstoff, $C_{10}H_{11}$ $H.CS.NH.C_6H_5$ (Schmelzp. 161°), mit Carbanil der Phenylharnoff, $C_{10}H_{11}.NH.CO.NH.C_6H_5$ (Schmelzp. 165,5°).

Beim Erhitzen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf 150 s 160° wird ac-Tetrahydro-β-naphtylamin langsam im Sinne folgender leichung zu Naphtalin dehydriert:

$$C_{10}H_{11}.NH_2 = C_{10}H_8 + NH_3 + H_2.$$

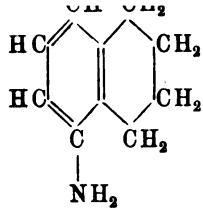
Kaliumpermanganat oxydiert die Base in sodaalkalischer Lösung ı o-Hydrozimtcarbonsäure:

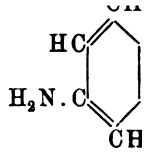


Chromsäure liefert α-Naphtochinon und α-Naphtol (Bamberger d Kitschelt).

Die synthetisch dargestellte inaktive Base, deren Molekül asymtrisch gebaut ist, läßt sich, wie Pope zum Teil in Gemeinschaft mit arvey[1]) gezeigt hat, vermittelst der aktiven Brom- bzw. Chlormphersulfonsäure in die aktiven Komponenten spalten. Das d-ac-

[1]) Chem. Centralbl. 1899, II, 255; 1900, I, 862; 1901, I, 184; Journ. em. Soc. 79, 74 (1901).





ar-Tetrahydro-α-naphtylamin, $C_{10}H_{11}.NH_2$, schließlich bei der Behandlung des α-Naphtylamins mit Amylalkohol (Bamberger[1]). Es ist ein farbloses, zä schwach aromatischem, dimethylanilinähnlichem Geru punkt unter 712 mm bei 275° liegt; das spez. Gew. 1,0625. Die Base reagiert nicht auf Pflanzenfarben, die Fähigkeit, Kohlensäure zu fixieren. Dagegen re die Salze der Edelmetalle, während Fehlingsche Lösu bleibt.

Das in Salzsäure schwerlösliche Hydrochlorid, (kristallisiert in tetragonalen Tafeln. Platin- und Gol säure geben keine Doppelsalze, sondern werden zu de Metallen reduziert.

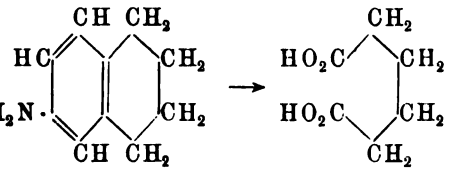
Die Acetylverbindung, $C_{10}H_{11}.NH.C_2H_3O$, filzte Nadeln vom Schmelzp. 158°. Schwefelkohlenstc den Thioharnstoff, $CS(NH.C_{10}H_{11})_2$, welcher bei 1 Phenylsenföl und Carbanil wird der Phenylthioharnst $.CS.NH.C_6H_5$, sowie der Phenylharnstoff, $C_{10}H$ $.C_6H_5$, gebildet, welche bei 153 bzw. 193° schmelzen.

Als aromatisches Amin wird die Base, unter inter einer wahren Diazoverbindung, in ar-Tetrahydr wandelt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermangan

Durch Behandlung mit Diazoniumsalzen greift der Diazorest, wie bei den Naphtylaminen, in den unhydrierten Benzolkern ein, unter Bildung von Azofarbstoffen (Bamberger und Bordt). Verschiedene derartige Verbindungen haben außerdem Shmith[1]) sowie Morgan und Richards[2]) dargestellt; ersterer hat das ar-Tetrahydro-α-naphtylamin auch in anderer Hinsicht untersucht. Morgan und Richards fanden, daß die Base das Verhalten eines Naphtalinabkömmlinges zeigt. Sie gleicht dem α-Naphtylamin darin, daß sie direkt Aminoazoverbindungen liefert, welche leicht diazotiert und mit sulfurierten Aminen und Phenolen zu Polyazofarbstoffen gekuppelt werden können. Die Azo- und Diazofarbstoffe aus ar-Tetrahydro-α-naphtylamin, seiner Sulfosäure und seinem Dimethylderivat gleichen in ihren tinktoriellen Eigenschaften den analogen Verbindungen der Benzolreihe, weichen aber erheblich von denjenigen analog gebauten Verbindungen ab, welche an Stelle des Tetrahydronaphtalinrestes den Naphtalinrest enthalten.

Die diazotierte Lösung des ar-Tetrahydro-α-naphtylamins liefert in normaler Weise das Nitril der ar-Tetrahydro-α-naphtoësäure, sowie das α-Tetrahydronaphtylhydrazin, $C_{10}H_{11}.NH.NH_2$, eine in glasglänzenden Prismen kristallisierende Verbindung, welche vermittelst Kupfersulfat in Tetrahydronaphtalin übergeht (S. 73 u. 1072).

ar-Tetrahydro-β-naphtylamin, $C_{10}H_{11}.NH_2$, entsteht, wie erwähnt, in kleiner Menge (3 bis 4 Proz.) als Nebenprodukt bei der Hydrierung des β-Naphtylamins mit Amylalkohol und Natrium (Bamberger und Kitschelt[3]). Es ist fest und kristallisiert aus Ligroin in silberweißen, flachen Nadeln, welche schwach anilinartig riechen, bei 38° schmelzen und bei 275 bis 277° unter einem Druck von 713 mm sieden. Die Base verhält sich wie ar-Tetrahydro-α-naphtylamin. Sie reagiert neutral, bildet mit Mineralsäuren sauer reagierende Salze, läßt sich in normaler Weise diazotieren und tritt mit Diazoniumsalzen zu Farbstoffen leicht zusammen. Alkalische Kaliumpermanganatlösung oxydiert sie zu Adipinsäure im Sinne des Schemas:

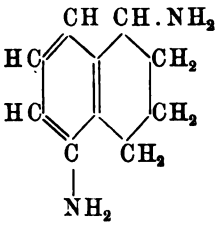


Unter den Diaminoderivaten des Tetrahydronaphtalins, $C_{10}H_{10}(NH_2)_2$, sind folgende dargestellt worden:

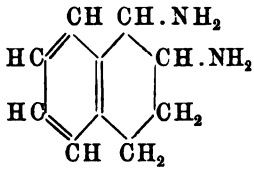
---

[1]) Chem. Centralbl. 1902, II, 214; 1904, II, 116, 338. — [2]) Ibid. 1905, II, 331. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 882 (1890).

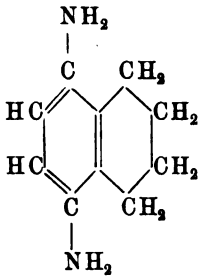
ac-ar-Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin



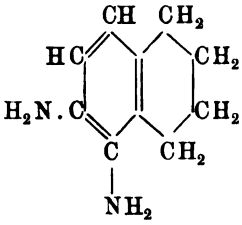
ac-Tetrahydro-1, 2-naphtylendiamin



ar-Tetrahydro-1, 4-naphtylendiamin



ar-Tetrahydro-1, 2-naphtylendiamin



Unter Hinweis auf die früher beschriebenen Bildungsverhältnisse, sowie die Charakterisierung der Basen (S. 67 ff.), seien hier nur die physikalischen Eigenschaften derselben angegeben.

ac-ar-Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin schmilzt bei 77°, siedet unter einem Druck von 60 mm unter kaum nennenswerter Zersetzung bei 264° und besitzt einen piperidinähnlichen Geruch[1]). Vermittelst der sauren d-weinsauren Salze gelang es Bamberger[2]) die Base in zwei aktive Komponenten zu spalten.

ac-Tetrahydro-1, 2-naphtylendiamin, welches neben der nachfolgenden Verbindung bei der Hydrierung des entsprechenden Naphtylendiamins entsteht[3]), bleibt bei der Behandlung des Produktes mit Wasser hauptsächlich in der wässerigen Schicht und wird vermittelst des Carbonates aus der ätherischen Lösung abgeschieden. Die Base, welche nicht rein isoliert wurde, verhält sich aber wie ein aliphatisches Diamin. Ihr Hydrochlorid kristallisiert in glasglänzenden, das Chloroplatinat in goldgelben Nadeln.

ar-Tetrahydro-1, 2-naphtylendiamin, das Hauptprodukt bei der Hydrierung des 1, 2-Naphtylendiamins, bildet atlasglänzende, flache Nadeln, welche bei 84° schmelzen und unter 81 mm Druck bei 220°

---

[1]) Bamberger u. Hoskyns-Abrahall, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 943; Bamberger u. Bamman, ibid. 22, 951 (1889). — [2]) Ibid. 23, 291 (1890). — [3]) Bamberger und Schieffelin, ibid. 22, 1380 (1889).

sieden. Alkalische Kaliumpermanganatlösung oxydiert die Base zu Adipinsäure.

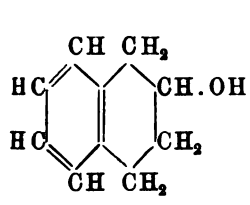
Das Diacetylderivat, $C_{10}H_{10}(NH.C_2H_3O)_2$, schmilzt bei 245° (Bamberger und Schieffelin[1]).

ar-Tetrahydro-1, 4-naphtylendiamin, welches das Hydrierungsprodukt des 1, 4-Naphtylendiamins darstellt, ist bei 20 mm Druck unzersetzt destillierbar und bildet eine weiße Kristallmasse, die sehr unbeständig ist und an der Luft in kurzer Zeit verharzt. Die Diacetylverbindung, $C_{10}H_{10}(NH.C_2H_3O)_2$, bildet seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 285°. Bei der Oxydation wird die Base zu Adipinsäure aufgespalten (Bamberger und Schieffelin).

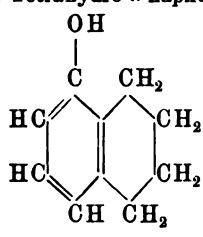
Oxyderivate des Tetrahydronaphtalins.

Die durch Hydrierung der Naphtole bzw. durch geeignete Behandlung der zugehörigen Amine entstehenden Tetrahydronaphtole, $C_{10}H_{11}.OH$, wurden auch im allgemeinen Teil (S. 70 ff.) ziemlich ausführlich behandelt, worauf hingewiesen wird. Es sind folgende bekannt:

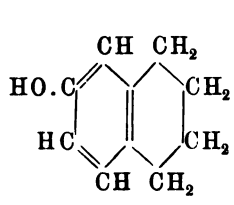
ac-Tetrahydro-β-naphtol



ar-Tetrahydro-α-naphtol



ar-Tetrahydro-β-naphtol



ac-Tetrahydro-β-naphtol, $C_{10}H_{11}.OH$, entsteht aus β-Naphtol bei der Behandlung mit Natrium und Amylalkohol (Bamberger und Lodter[2]); zugleich tritt auch das entsprechende ar-Derivat auf. Es ist ein äußerst zähflüssiges, fluoreszierendes Öl von salbeiähnlichem Geruch, welches unter 716 mm Druck bei 264° unzersetzt siedet; es besitzt die Eigenschaften eines alicyklischen Alkohols und bildet daher Ester, wie das Acetat, $C_{10}H_{11}.O.C_2H_3O$, ein fruchtähnlich riechendes Öl vom Siedep. 169° (Druck 34 mm), und das Benzoat, $C_{10}H_{11}.O.C_7H_5O$, eine feste bei 62 bis 63° schmelzende Verbindung, deren Siedepunkt unter 40 mm Druck bei 254 bis 255° liegt. Beim Sieden unter gewöhnlichem Druck werden die Ester in die zugehörigen Säuren und Dihydronaphtalin gespalten:

$$C_{10}H_{11}.O.CO.R = R.CO_2H + C_{10}H_{10}.$$

Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird β-Chlortetrahydronaphtalin, $C_{10}H_{11}Cl$, gebildet, welches leicht in Chlorwasserstoff

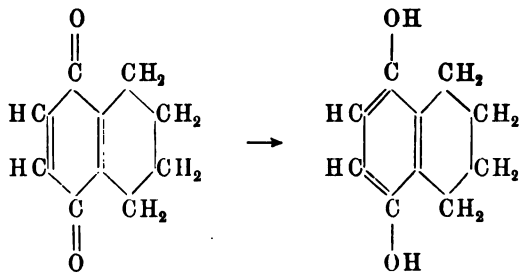
[1]) Bamberger u. Schieffelin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 1380 (1889). — [2]) Ibid. 23, 204 (1890).

und Dihydronaphtalin zerfällt. Das Phenylurethan des ac-Tetrahydro-β-naphtols, $C_{10}H_{11}.O.CO.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 98,5°.

ar-Tetrahydro-β-naphtol, $C_{10}H_{11}.OH$, entsteht in geringer Menge bei der Hydrierung des β-Naphtols, sowie durch Diazotieren des ar-β-Tetrahydronaphtylamins und darauf folgende Behandlung mit heißen Mineralsäuren (Bamberger und Kitschelt[1]). Es kristallisiert aus heißem Ligroin in silberweißen, flachen Nadeln, welche bei 58° schmelzen, bei 275° unzersetzt sieden und kreosotähnlich riechen. Der Körper verhält sich wie ein wahres Phenol.

ar-Tetrahydro-α-naphtol, $C_{10}H_{11}.OH$, das einzige Reaktionsprodukt bei der Behandlung von α-Naphtol mit Natrium[2]), wurde zuerst von Bamberger und Althausse[3]) dargestellt. Es bildet naphtalinähnliche Tafeln, die bei 264,5 bis 265,5° sieden, bei 68,5 bis 69° schmelzen. Der Körper besitzt die Eigenschaften eines wahren Phenoles.

Bei der Oxydation des ar-Tetrahydro-α-naphtylamins mit Chromsäure (S. 71) entsteht das ar-Tetrahydro-α-naphtochinon, $C_{10}H_{10}O_2$, ein dem p-Benzochinon im Geruch, Sublimationsvermögen, Farbe, Glanz, Löslichkeitsverhältnissen, Kristallhabitus usw. völlig ähnlicher Körper. Der Schmelzpunkt liegt bei 55,5°. Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf das Chinon entsteht ar-α-Tetrahydronaphtohydrochinon, $C_{10}H_{10}(OH)_2$:



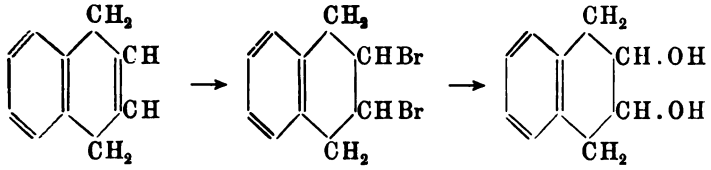
Letzteres ist dem Hydrochinon des Benzols sehr ähnlich. Es kristallisiert in feinen, seideglänzenden Prismen und sublimiert in Nadeln, die bei 172° schmelzen. Oxydationsmittel verwandeln es in das Chinon zurück; unter Anwendung von Chromsäure in der Kälte wird beim vorsichtigen Operieren zunächst ein Chinhydron von tabaksbrauner Farbe gebildet (Bamberger und Lengfeld[4]).

Wie schon S. 74 angegeben, nimmt Dihydronaphtalin zwei Atome Brom auf, unter Bildung von ββ-Dibromtetrahydronaphtalin, $C_{10}H_{10}Br_2$, welches bei 73,5° schmilzt[5]) und beim Kochen mit siedender

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 884, 885 (1890). — [2]) Ibid. 23, 215 (1890). — [3]) Ibid. 21, 1893 (1888). — [4]) Ibid. 23, 1131 (1890). — [5]) Bamberger und Lodter, ibid. 20, 1706, 3075 (1887).

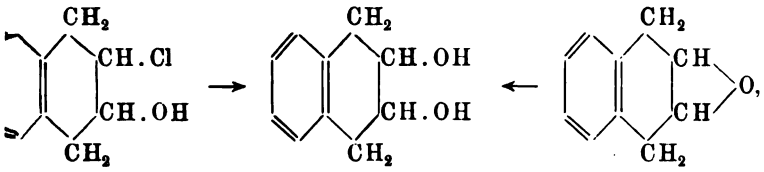
taschelösung in den entsprechenden Glykol, Tetrahydro-o-phtylenglykol, $C_{10}H_{10}(OH)_2$, übergeht:

Dihydronaphtalin → Dibromid → Glykol



Der Glykol, welcher auch durch Kochen des Chlorhydrins mit sseriger Kalilauge, sowie beim Erhitzen seines Oxydes mit Wasser f 120° entsteht:

Chlorhydrin → Glykol ← Oxyd



ristallisiert aus Alkohol in Tafeln, welche in warmem Wasser leicht slich sind und bei 135° schmelzen (Bamberger und Lodter[1]). as Diacetat, $C_{10}H_{10}(O.C_2H_3O)_2$, und das Diurethan, $C_{10}H_{10}O.CO.NHC_6H_5)_2$, schmelzen, ersteres bei 110°, letzteres bei 148 is 150°.

Das Chlorhydrin des Glykols, $C_{10}H_{10}Cl.OH$, wird durch Behandlung des Dihydronaphtalins mit unterchloriger Säure erhalten. Es bildet us Alkohol lange, bei 117,5° schmelzende Nadeln und ist mit Wasserämpfen flüchtig sowie sublimierbar. Es entsteht auch durch Addition on Chlorwasserstoff an das Oxyd. Das Bromhydrin, $C_{10}H_{10}Br.OH$, n analoger Weise mit Bromwasserstoff gebildet, schmilzt bei 106 bis 06,5°.

Löst man das Chlorhydrin in wenig Alkohol und setzt allmählich lkoholische Kalilauge unter Kühlung zu, so geht es in das Tetrahydronaphtylenoxyd, $C_{10}H_{10}O$, über (Konstitution vgl. oben). Dieses st fest und tritt in zwei Kristallmodifikationen, einer monoklinen und iner triklinen, auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 43,5°, der Siedepunkt ei 257 bis 259° (Druck 715 mm). Das Oxyd ist leicht flüchtig, riecht aphtalin- und indolartig und löst sich in heißem Wasser merklich uf. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure geht es in Tetrahydroaphtalin über.

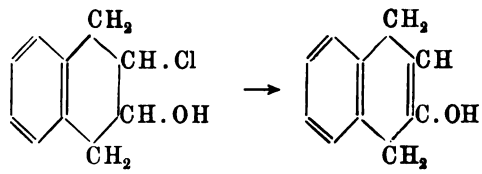
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 1887 (1891); ibid. 26, 1833 (1893); nn. Chem. Pharm. 288, 74 (1895).

Trimethylamin entsteht das Hydronaphty
$C_{10}H_{10}(OH).N(CH_3)_3Cl$, welches bei 243° unt
und dem Cholin chemisch und physikalisch ähn

Mit dem o-Glykol isomer ist der Tetr
glykol, $C_{10}H_{10}(OH)_2$. Er entsteht aus dem
alkoholischem Kali, wohl unter Wasseranlager
Dihydronaphtol, welches intermediär auftritt.
175 bis 178° unter 20 mm Druck und schmilzt

Kocht man das Chlorhydrin (I.) mit schwa
wie Magnesiumcarbonat oder Chinolin, so wand
Umlagerung des oben genannten Oxydes bz
Alkohols (II.), in β-Ketotetrahydronaphtal

I. II.



Letzteres ist ein erfrischend riechender Körpe
und unter 16 mm Druck bei 138° siedet. Sei
schmilzt bei 88°, das Hydrazon, $C_{10}H_{10}:N_2H$

Chlorierte Tetrahydronaphtylengl
Kochen von Naphtalintetrachlorid mit Wasse
Dichlortetrahydronaphtylenglykol, $C_{10}H$

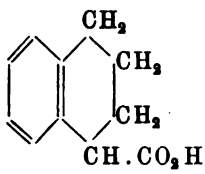
Tetrahydronaphtylenglykol, das Naphtendichlorhydrin, $C_{10}H_8Cl_2(OH)_2$, in Form von Prismen, welche bei niederer Temperatur schmelzen. Erwärmt man die alkoholische Lösung des Körpers mit Kali, so geht er in das

Tetrahydronaphtalintetrol oder den sogenannten Naphtenalkohol, $C_{10}H_8(OH)_4$, über, welcher Prismen bildet, die sich sehr leicht an der Luft bräunen, in Wasser fast unlöslich, in Äther leicht löslich sind. Diese, sowie andere Angaben von Neuhoff über die Löslichkeit der Verbindung in Alkalien und Fällbarkeit der ammoniakalischen Lösung mit Blei- und Silbersalzen, machen eine erneute Untersuchung der beiden letztgenannten Körper wünschenswert.

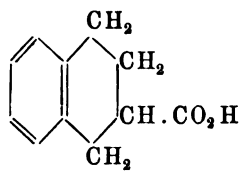
Carbonsäuren des Tetrahydronaphtalins (vgl. S. 77 ff.).

Als Endprodukte der Hydrierung von α- und β-Naphtoësäure erhielten die beiden folgenden Säuren auf[1]):

Tetrahydro-α-naphtoësäure



Tetrahydro-β-naphtoësäure

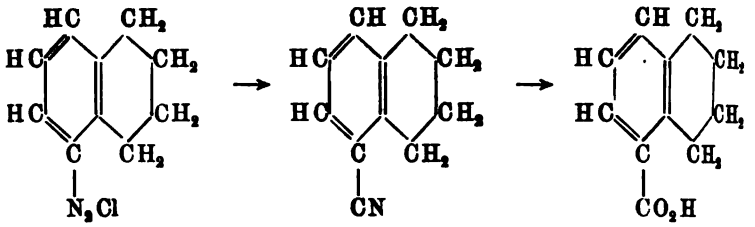


α-Tetrahydronaphtoësäure, $C_{10}H_{11}.CO_2H$, beim Kochen der in Soda aufgelösten α-Naphtoësäure mit Natriumamalgam erhalten, bildet aus Essigester trikline prismatische Kristalle, welche bei 85° schmelzen. Mit Brom entsteht ein Monobromsubstitutionsprodukt; gegen Kaliumpermanganat ist die Säure in der Kälte beständig. Das Amid, $C_{10}H_{11}.CO.NH_2$, schmilzt bei 116°.

β-Tetrahydronaphtoësäure, $C_{10}H_{11}.CO_2H$, wird beim Erhitzen der Lösung der entsprechenden Naphtoësäure in Kalilauge mit Natriumamalgam gebildet. Sie kristallisiert aus Wasser und Alkohol in durchsichtigen Nadeln, die bei 96° schmelzen. Gegen Kaliumpermanganat verhält sie sich wie die α-Säure.

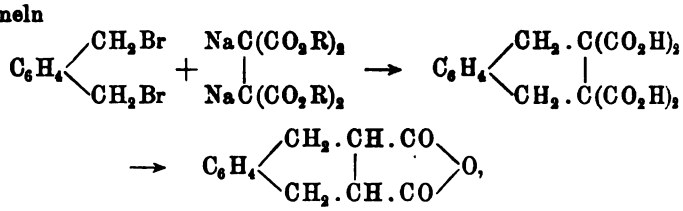
Die ar-Tetrahydronaphtalin-α-carbonsäure, $C_{10}H_{11}.CO_2H$, entsteht beim Verseifen ihres Nitriles, $C_{10}H_{11}.CN$, welches durch Einwirkung von Cuprocyanid auf die diazotierte Lösung des ar-Tetrahydro-α-naphtylamins als zwischen 277 bis 279° siedende, zähe Flüssigkeit erhalten wird (Bamberger und Bordt[2]):

[1]) Schoder, Inaug.-Dissert. Würzburg 1890; Besemfelder, Inaug.-Dissert. Stuttgart 1890; v. Sovinski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 2354 (1891); v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 266, 169 (1891). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 628 (1889).



Die Säure kristallisiert aus heißem Wasser in dendritisch verzweigten, feinen Prismen vom Schmelzp. 128°. Ihr Amid, $C_{10}H_{11}.CO.NH_2$, bildet aus heißem Wasser flache, bei 182° schmelzende Nadeln.

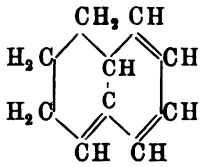
Ein Carbonsäurederivat des Tetrahydronaphtalins, das auf dem Wege der Synthese erhalten worden ist, stellt ferner die Tetrahydronaphtalin-β, β-carbonsäure dar, welche v. Baeyer und Perkin jun.[1]) dargestellt haben. Sie ließen o-Xylylenbromid auf Dinatriumacetylentetracarbonsäure einwirken, verseiften den entstandenen Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureester zu der Säure, welche beim Erhitzen das Anhydrid der β, β-Dicarbonsäure lieferte, im Sinne der Formeln



woraus dann die Dicarbonsäure mit Alkalien gewonnen wurde. Letztere schmilzt bei 199° und geht dabei in das erwähnte, bei 184° schmelzende Anhydrid, $C_{12}H_{10}O_3$, über.

Jonen und Iren, $C_{13}H_{18}$.

Diese Körper leiten sich von folgendem unsymmetrisch tetrahydrierten Naphtalin ab:

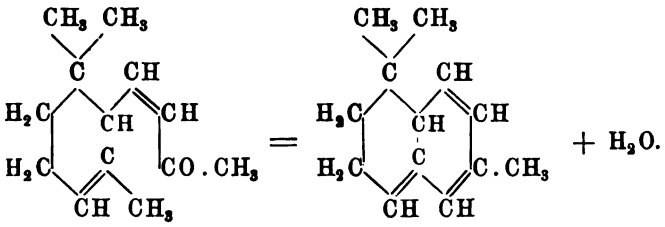


Nach der S. 821 erläuterten Bildung des Jonens entsteht es durch Wasserabspaltung aus dem Jonon beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Tiemann und Krüger[2]):

---

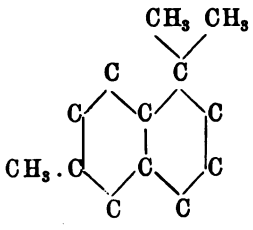
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 448 (1884). — [2]) Ibid. **26**, 2675 (1893); Tiemann, ibid. **31**, 808 (1898).

Jonon



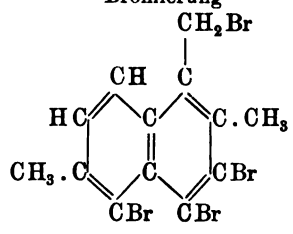
Jonen siedet unter 10 mm Druck bei 106 bis 107° und ist ein rbloses Öl, welches bei 20° das spez. Gew. 0,9338 besitzt. Es ver-ırzt an der Luft, nimmt Brom unter Addition auf und verhält sich mit wie ein Terpen. Durch erschöpfende Bromierung geht Jonen in erivate des Trimethyl-1, 2, 6- bzw. des Dimethyl-2, 6-naphtalins über '. Baeyer und Villiger[1]), nach folgendem Schema:

Kohlenstoffskelett des Jonens

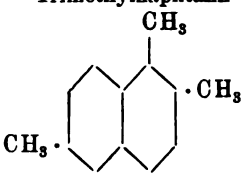


Trimethylnaphtalin

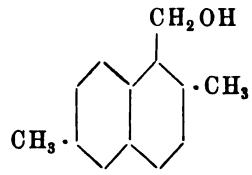
Produkt der erschöpfenden Bromierung



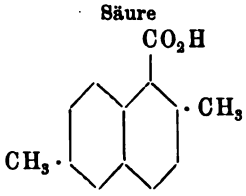
Alkohol



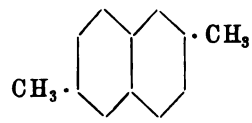
Säure



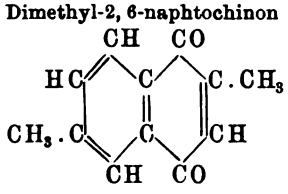
Dimethylnaphtalin

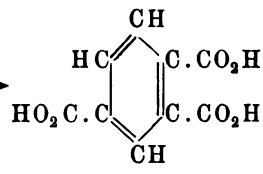


Dimethyl-2, 6-naphtochinon



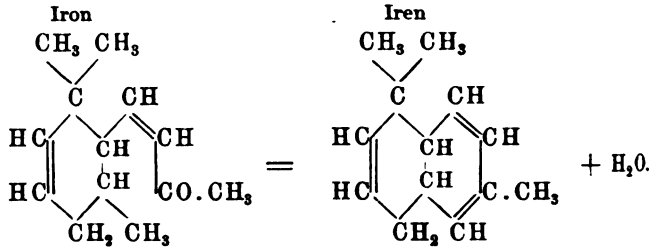
Trimellitsäure





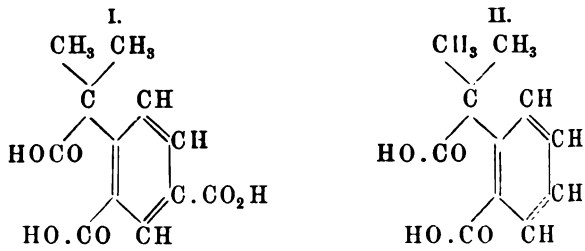
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 2432 (1899).

Das isomere Iren, $C_{13}H_{18}$, wird ähnlich gebildet. Das Veilchen keton der Iriswurzel, das Iron, geht nämlich beim Kochen mit Jo wasserstoffsäure und Phosphor in diesen Kohlenwasserstoff über:



Es zeigt den Siedep. 113 bis 115° (Druck 9 mm) und das spez Gew. 0,9402 bei 20°. Es verharzt allmählich an der Luft, entfärbt i essigsaurer Lösung Brom und verhält sich auch sonst wie ein Terpen kohlenwasserstoff.

Die nahe Verwandtschaft des Jonens und Irens geht daraus her vor, daß beide als letzte Produkte bei dem oxydativen Abbau dieselben Körper der Benzolreihe, nämlich Joniregentricarbonsäure (I.) und Dimethylhomophtalsäure (II.) liefern (vgl. S. 821):



3. Dihydronaphtalin und Derivate.

Ein Dihydronaphtalin, $C_{10}H_{10}$, soll nach Berthelot[1]) im Steinkohlenteer vorhanden sein und durch Erhitzen von Naphtalin mit Jodwasserstoffsäure entstehen. Nach Gräbe und Guye[2]) gelingt seine Darstellung in dieser Art nicht, wohl aber beim Versetzen einer Lösung von Tetrahydronaphtalin (S. 1071) in Schwefelkohlenstoff mit etwas mehr als einem Molekül Brom. Der Kohlenwasserstoff wird bei niedriger Temperatur fest, schmilzt bei 8 bis 10° und siedet bei 212°. Brom wirkt heftig darauf ein, unter Entbindung von Bromwasserstoff. Ein Dihydronaphtalin entsteht ferner beim Erhitzen von Dihydronaphtoësäure mit Natronkalk (v. Pechmann[3]).

---

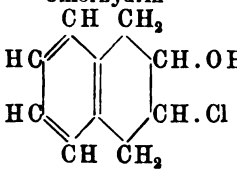
[1]) Bull. soc. chim. 9, 288 (1868). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 3032 (1883). — [3]) Ibid. 16, 517 (1883).

Mit dem Kohlenwasserstoff von Gräbe und Guye ist das Dihydronaphtalin identisch, welches Bamberger[1]) in Gemeinschaft mit mehreren Schülern dargestellt hat, und zwar durch Hydrierung von Naphtalin mit Amylalkohol und Natrium, sowie durch Abspaltung von Wasser aus ac-β-Tetrahydronaphtol, bzw. von Chlorwasserstoff aus dem ac-β-Chlortetrahydronaphtalin (S. 1079) usw.

Dihydronaphtalin siedet unter einem Druck von 713 mm bei 211° und erstarrt in der Winterkälte zu großen glasglänzenden Tafeln, welche bei 15,5° schmelzen. Es addiert leicht zwei Atome Brom unter Bildung des S. 1080 erwähnten Dibromides, unterchlorige Säure liefert das Tetrahydronaphtalinchlorhydrin (S. 1081), $C_{10}H_{10}Cl.OH$.

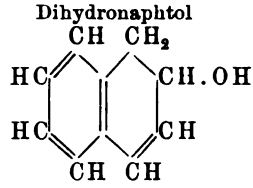
Wird dieses Chlorhydrin längere Zeit der Einwirkung eines Alkalis ausgesetzt, so bildet sich das von dem isomeren Dihydronaphtalin sich herleitende Dihydro-β-naphtol, $C_{10}H_9.OH$:

Chlorhydrin

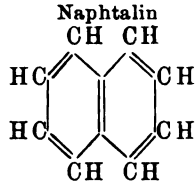


$-HCl =$

Dihydronaphtol



$= H_2O +$ Naphtalin

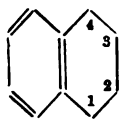


ein mit Wasserdampf flüchtiges, in Wasser ziemlich schwer lösliches Öl, welches von mitgebildetem Tetrahydronaphtylen-m-glykol (S. 1082) nicht völlig befreit werden konnte. Es siedet unter 28 mm Druck bei 162 bis 168°. Das Dihydronaphtol geht äußerst leicht, schon beim Versetzen seiner wässerigen Lösung mit einem Tropfen einer Mineralsäure, quantitativ in Naphtalin über, wie aus der obigen Gleichung zu ersehen ist. Es verbindet sich leicht mit Brom. Die Produkte seiner Oxydation mit Kaliumpermanganat wurden schon S. 76 angegeben.

Dihydronaphtalincarbonsäuren.

Die Theorie der Dihydronaphtoësäuren, sowie ihre Konstitution sind früher S. 78 angeführt. Zur Orientierung über die Bezeichnung sei nochmals folgendes von v. Baeyer[2]) angewandte Schema angeführt:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 1712, 3075 (1887); 23, 201, 202, 208 (1890); 26, 1833 (1893); Ann. Chem. Pharm. 288, 74 (1895). — [2]) Ibid. 266, 169 (1891); vgl. Schoder, Inaug.-Dissert. Würzburg 1890; Besemfelder, Inaug.-Dissert. Stuttgart 1890; v. Sovinski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 2354 (1891).



Bei den Hydroprodukten der α-Naphtoësäure befindet sich, wi ersichtlich, das Carboxyl in 1, bei denen der β-Naphtoësäure in

Die labile (wahrscheinlich Δ^2-) Dihydro-α-naphtoë $C_{10}H_9.CO_2H$, das erste Produkt der Hydrierung von α-Napht kristallisiert aus Eisessig in monoklinen Prismen vom Schmel Es ist gegen Kaliumpermanganat unbeständig und wird dur Reagens ohne Rückbildung von α-Naphtoësäure vollständig z Das Dibromid, $C_{10}H_9Br_2.CO_2H$, ein gelbliches Kristallpulv Schmelzp. 132°, regeneriert bei der Einwirkung von Zinkst ursprüngliche Dihydrosäure. Durch Kochen mit verdünnter Natr wird letztere in die

Stabile Δ^1-Dihydro-α-naphtoësäure, $C_{10}H_9.CO_2H$ wandelt. Sie bildet aus Essigester monokline Prismen, die b schmelzen. Aus seinem Dibromid, $C_{10}H_9Br_2.CO_2H$, gelbliche K welche bei 152° schmelzen, wird sie wieder regeneriert. I permanganat oxydiert die Δ^1-Dihydrosäure zu Hydrozimt-o- säure (S. 1075).

Die labile oder Δ^3-Dihydro-β-naphtoësäure, $C_{10}H_9$ welche durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die β-Napht in der Kälte entsteht, kristallisiert aus Alkohol in glasglän mikroskopischen Prismen, welche bei 104 bis 105° schmelzen Konstitution geht daraus hervor, daß das Dibromid bei d wirkung von Alkalien ein bromiertes γ-Lakton, $C_{11}H_9BrO$ Schmelzp. 124° liefert, was nur bei der Stellung Δ^3 für die d Bindung möglich ist (S. 78).

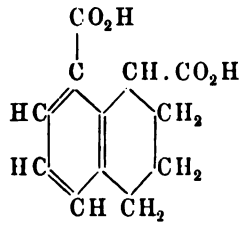
Die stabile (wahrscheinlich Δ^2-) Dihydro-β-naphtoë $C_{10}H_9.CO_2H$, entsteht durch Kochen der Δ^3-Säure mit Natr und wird von noch unverändertem Ausgangsmaterial durch frakt Kristallisation getrennt. Sie bildet aus Benzol eine perlmuttergl Kristallmasse und schmilzt bei 161°. Das unter Addition von Molekül Brom erhaltene Dibromid, $C_{10}H_9Br_2.CO_2H$, schm 208° und löst sich in Soda ohne Laktonbildung auf (v. Baeyer

Die Naphtalsäure (Naphtalin-1, 8-dicarbonsäure) geht, wie Ar fand, bei der Behandlung mit Natriumamalgam in die Dih naphtalsäure, $C_{10}H_8(CO_2H)_2$, über. Sie ist in erwärmtem leicht löslich und fällt aus den Lösungen ihrer Salze kristallini Beim Erhitzen färbt sie sich bei 150 bis 160° gelb, schäumt l auf, wird aber sofort wieder fest und schmilzt bei 275° noch

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 859 (1889).

Die Säure, deren Einheitlichkeit bzw. Konstitution nicht feststeht, nimmt Brom additionell auf und entfärbt Kaliumpermanganatlösung momentan.

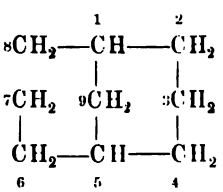
Wird die Dihydronaphtalsäure mit Jodwasserstoffsäure (vom Siedep. 127°) und rotem Phosphor auf 140 bis 145° erhitzt, so entsteht die Tetrahydronaphtalsäure, $C_{10}H_{10}(CO_2H)_2$ (Zengelis[1]). Sie kristallisiert aus Eisessig, besitzt keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern beginnt bei 185° sich zu zersetzen, unter Bildung des Anhydrides, $C_{10}H_{10}(CO)_2O$, welches auch bei der Esterifizierung der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff entsteht und, aus Benzol kristallisiert, bei 119,5° schmilzt. Wird die Esterifizierung bei niederer Temperatur vorgenommen, so entsteht der saure Ester, $C_{10}H_{10}{<}^{CO_2H}_{CO_2C_2H_5}$, welcher bei 48° schmilzt. Da die Tetrahydrosäure gegen Kaliumpermanganat beständig ist, so besitzt sie die Konstitution



B. Gruppe des Bicyklo-[1, 3, 3]-nonans.

Verbindungen dieser Gruppe, welche die beiden Sechsringe in m-Stellung vereinigt enthalten, sind von P. Rabe und Knövenagel sowie ihren Schülern dargestellt worden.

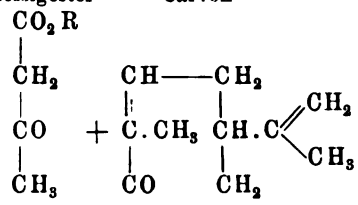
Nachdem Rabe 1898 gezeigt hatte[2]), daß hydrierte Phenanthrenderivate durch Kondensation von Acetessigester mit Δ^1-Dihydronaphtoësäureester entstehen (S. 1111), konnte er gleichzeitig nachweisen, daß der Ester auch an Carvon vermittelst Natriumäthylat angelagert wird. Durch darauffolgende Eliminierung der Carboxäthylgruppe entstand ein Körper der Zusammensetzung $C_{13}H_{20}O_2$. In zwei späteren Arbeiten zeigten dann Rabe und Weilinger[3]), daß dieser Körper einen bicyklischen Kern enthält und sich wahrscheinlich von dem Bicyklo-[1. 3, 3]-nonan:



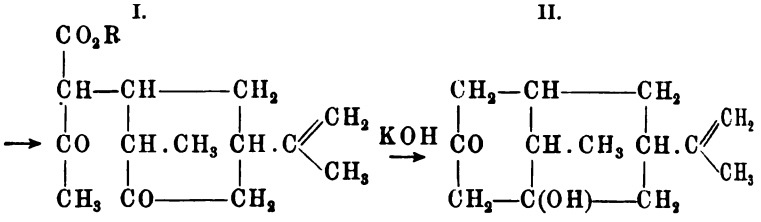
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 2694 (1894). — [2]) Ibid. 31, 1896 (1898). — [3]) Ibid. 36, 227 (1903); 37, 1667 (1904); vgl. Rabe, ibid. 36, 225 (1903).

herleitet. Dieser Ansicht nach würde die Kondensation folgende Stufen durchzumachen haben: Zuerst lagert sich Acetessigester an das Keton zu einem Diketonsäureester (I.) an, welcher später beim Verseifen mit wässerig-alkoholischen Alkalien die Carboxäthylgruppe abspaltet; gleichzeitig findet unter Aldolkondensation die Schließung des zweiten Ringes statt, und es entsteht der Körper $C_{13}H_{20}O_2$ (II.), welcher als Isopropenyl-3-methyl-9-bicyklo-[1, 3, 3]-nonanol-5-on-7 aufzufassen wäre:

Acetessigester Carvon

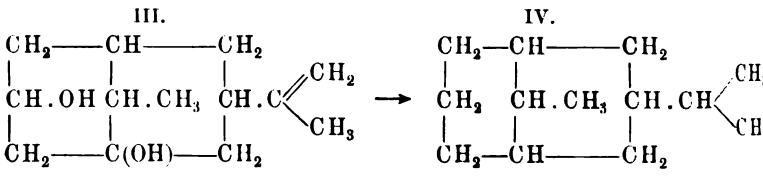


I. II.



Die Verbindung II. lagert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2 Atome Wasserstoff an, unter Bildung zweier stereomerer Glykole (III.). Diese lassen sich durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf etwa 220° zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff, $C_{13}H_{24}$, reduzieren, welchem Rabe die Konstitution IV. erteilte:

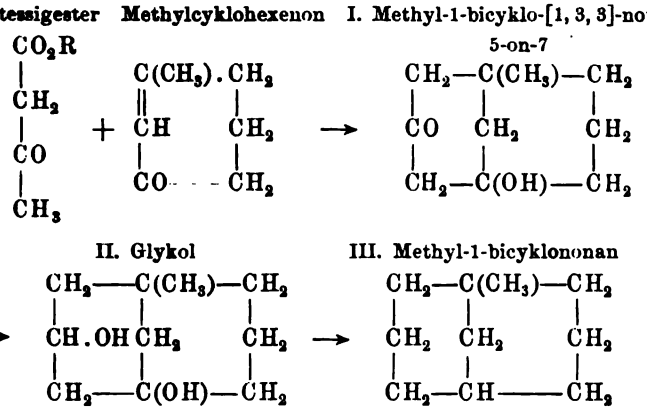
III. IV.



Doch ist, wie bei den Wredenschen Versuchen zur Hydrierung der Benzolkohlenwasserstoffe (vgl. S. 20 u. 236 ff.), die Umlagerung des Kernes bei der angewandten hohen Temperatur und starkem Druck nicht ausgeschlossen, weshalb die Formulierung des Kohlenwasserstoffes bis auf weiteres unsicher bleibt.

Unter Anwendung von Methyl-1-cyklohexen-1-on-3 und Acetessigester gelang es ferner Rabe[1]) die analog verlaufende Bildung der folgenden einfacheren Derivate des Bicyklo-[1, 3, 3]-nonans zu verwirklichen:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 1671 (1904).



Der hierbei resultierende Kohlenwasserstoff, der von Rabe als Methyl-1-bicyklo-[1, 3, 3]-nonan, $C_{10}H_{18}$, aufgefaßt wurde (vgl. auch oben), entsteht beim Erhitzen des unten beschriebenen Glykols mit Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,9) und amorphem Phosphor auf 195°. Die Verbindung ist eine farblose, sehr flüchtige, terpenartig riechende Flüssigkeit, welche bei 176 bis 178° (Druck 751 mm) siedet, das Volumgewicht $D_4^{20} = 0{,}8416$ und den Brechungsindex $n_D^{20} = 1{,}4529$ besitzt, woraus sich die Molekularrefraktion M_{Na} zu 44,31 statt zu der berechneten 44,93 ergibt.

Der Glykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, oder Methyl-1-bicyklo-[1, 3, 3]-nonandiol-5, 7 (Formel II. oben) wird durch Reduktion des unten zu erwähnenden Ketonalkohols mit Natrium und Alkohol als Öl erhalten, woraus sich Kristalle ausscheiden, die sich aus Äther in weißen Blättchen vom Schmelzp. 124 bis 125° ausscheiden. Dieselben sind in Wasser und Äther, sowie Chloroform löslich und eigentümlicherweise mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Gegen Kaliumpermanganat und Brom ist der Glykol beständig und deshalb gesättigter Natur. Das Diacetat, $C_{10}H_{16}(O.C_2H_3O)_2$, stellt ein dickes Öl dar.

Methyl-1-bicyklo-[1, 3, 3]-nonanol-5-on-7 (Formel I. oben), $C_{10}H_{15}(OH)O$, das direkte Kondensationsprodukt des Acetessigesters und des Methyl-1-cyklopenten-1-ons-3 in Gegenwart von Natriumäthylat, entsteht beim längeren Sieden der Komponenten in absolut alkoholischer Lösung. Es siedet unter 17 bis 18 mm Druck bei 170 bis 173° als gelbstichig gefärbtes, erfrischend riechendes Öl, welches beim Abkühlen zu einer halbfesten Masse erstarrt. Sein Acetat, $C_{10}H_{15}(O.C_2H_3O)O$, geht bei 172 bis 176° (Druck 16 mm) als fast farblose Flüssigkeit über.

Wie einleitend bemerkt, erhielten Rabe und Weilinger aus dem Einwirkungsprodukt von Acetessigester auf Carvon als letztes Reduktionsprodukt einen Kohlenwasserstoff, $C_{13}H_{24}$, welcher als Isopropyl-3-methyl-9-bicyklo-[1, 3, 3]-nonan aufgefaßt wurde (Formel IV.,

S. 1090). Er ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von terpe artigem Geruch, die unter einem Druck von 755 mm bei 232 bis 23 siedet und inaktiv ist. Das Volumgewicht beträgt $D_4^{20} = 0{,}8643$, d Molekularrefraktion $M_{Na} = 57{,}68$ statt der berechneten 57,74.

Isopropenyl-3-methyl-9-bicyklo-[1, 3, 3]-nonandiol-5. $C_{13}H_{20}(OH)_2$ (Formel III, S. 1090), entsteht, wie erwähnt, durch R duktion des unten zu beschreibenden Ketonalkohols mit Natrium u Alkohol. Der Glykol tritt in zwei Formen, einer festen und ein flüssigen auf.

Die feste Modifikation kristallisiert aus Benzol in feinen, l 172 bis 173° schmelzenden Blättchen, die leicht sublimieren und d Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -19{,}35$ bei 15° zeigen. Wegen des V handenseins der ungesättigten Seitenkette bildet sie ein Dibromi $C_{13}H_{22}Br_2O_2$, welches bei 161° unter Zersetzung schmilzt. Das D acetat ist flüssig; es addiert auch zwei Atome Brom. Daraus, sow aus der Indifferenz des ursprünglichen Körpers gegen Hydroxylam wird er als Glykol charakterisiert. Mit Carbanil liefert er ein amorphen Carbanilsäureester, der sich bei 55 bis 65° allmähl verflüssigt.

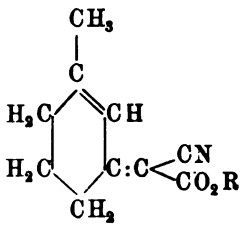
Die flüssige Modifikation siedet bei 198° (Druck 15 mm), gegen Kaliumpermanganat ungesättigt, und verhält sich auch geg Brom, Essigsäureanhydrid, Carbanil und Hydroxylamin, wie das Ste omere. Das Drehungsvermögen beträgt bei 15° $[\alpha]_D = +11{,}75°$.

Isopropenyl-3-methyl-1-bicyklo-[1, 3, 3]-nonanol-5-on $C_{13}H_{19}(OH)O$, dessen Bildung und Konstitution unter Formel S. 1090 angegeben wurde, ist ein farbloses, unter 12 bis 15 mm Dru bei 182 bis 183° siedendes Öl mit carvonähnlichem Geruch. Es mis sich mit den gewöhnlichen organischen Solventien, mit Ausnahme v Ligroin, in jedem Verhältnisse; in Wasser ist es so gut wie unlösli Brom wirkt darauf erst unter Addition, dann unter Substitution Mit Essigsäureanhydrid liefert es ein Monacetat, $C_{13}H_{19}(O.C_2H_3O$ welches bei 178 bis 182° (Druck 15 mm) siedet und mit Brom un Addition reagiert. Gegen Carbanil ist das Bicyklononanolon tr seiner Alkoholnatur indifferent.

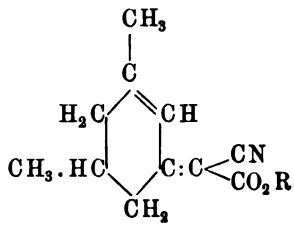
Der Gruppe des Bicyklo-[1, 3, 3]-nonans könnten zwei Kör zugerechnet werden, welche Knövenagel und Mottek[1]) durch E wirkung von 10 bis 15 proz. Kalilauge auf Methyl-1-cyklohexenylid 1-cyanessigester-3 (I.) bzw. Dimethyl-1, 5-cyklohexen-2-ylidency essigester (IIa.) erhielten:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 4470, 4475 (1904).

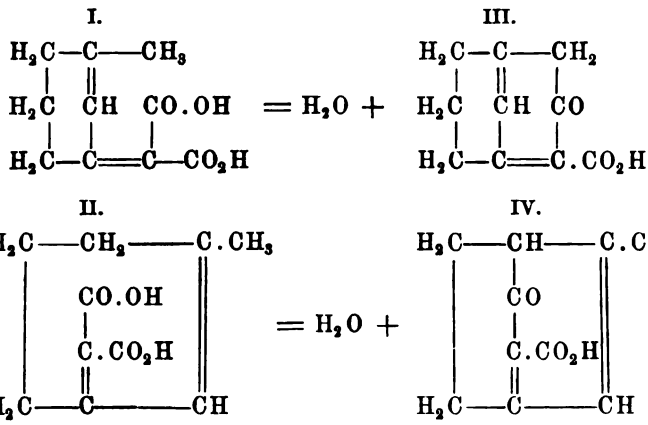
I.



IIa.



ıter Verseifung sowohl der Carbäthoxylgruppe wie der Cyangruppe ılte hierbei das eine Carboxyl-Hydroxyl der gebildeten Malonsäuren ter Wasserabspaltung mit einem Wasserstoffatom aus Methyl oder s einer Methylengruppe des Kernes reagieren, wobei unter Anwendung s Esters I. entweder die Ketonsäure III. oder IV. entstehen würde:

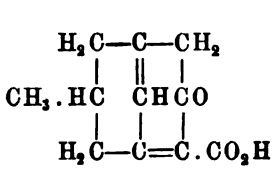


Findet die Kondensation nach der zweiten Gleichung statt, so ırden allerdings Derivate des Bicyklo-[2, 2, 2]-oktans vorliegen, ›rin die beiden kombinierten Cyklohexanringe in p-Stellung ver-nden wären.

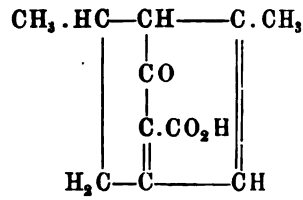
Die aus Methylcyklohexenylidencyanessigester entstehende Säure, $H_9O.CO_2H$ (Formel III. oder IV.), kristallisiert aus 40 proz. Alkohol gelblich gefärbten Kristallen vom Schmelzpunkt 147 bis 148,5° ıd ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. Sie bildet ein rot-färbtes Ferrisalz, daß in Wasser und sogar in Salzsäure unlöslich Durch Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz entstehen rei Methylester mit dem der Formel $C_{10}H_9O_3.CH_3$ entsprechenden ıfachen Molekulargewicht, deren Isomeriebeziehungen bisher unauf-ıklärt geblieben sind. Der eine schmilzt bei 64 bis 66°, der zweite ıi 37 bis 38,5°.

Durch Kochen von Dimethylcyklohexenylidencyanessigester (For-el IIa. oben) mit 5 proz. Sodalösung erleidet er die nämliche Konden-

sation unter Bildung einer Säure, $C_{10}H_{11}O.CO_2H$, welcher Knövenagel und Mottek eine der beiden Formeln



oder



zusprechen. Sie wird aus 30 proz. Alkohol kristallisiert erhalten und schmilzt bei 135 bis 136°. Gegen Mineralsäuren ist sie beständig, wird aber von 10 proz. Natronlauge in Malonsäure und Dimethylcyklohexenon gespalten.

Ungesättigte Derivate des Bicyklo-[1, 3, 3]-nonans sind ferner die S. 894 u. 895 erwähnten bicyklischen Diketone, welche nach Knövenagel[1]) aus den bis-1, 5-Diketonen vom Typus des Methylenbisacetylacetons unter zweimaliger Ringschließung entstehen. Wir verweisen in betreff ihrer Konstitution auf die zitierte Stelle.

Dimethylbicyklo-[1, 3, 3]-nonadiëndion, $C_9H_6(CH_3)_2O_2$ (S. 895, Formel I. bzw. II. unten), welches durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Methylenbisacetylaceton entsteht, bildet aus verdünntem Alkohol schöne, gelbe, wahrscheinlich trikline Blättchen, die bei 125 bis 127° schmelzen und von Alkalien erst beim Erwärmen unter Rotfärbung gelöst werden[2]).

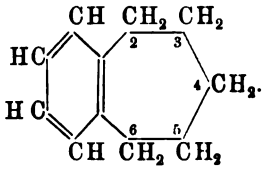
Das aus Benzylidenbisacetylaceton ähnlich erhältliche Dimethylphenylbicyklo-[1, 3, 3]-nonadiëndion[3]) (S. 895, Formel I. bzw. II. oben), $C_9H_5(CH_3)_2(C_6H_5)O_2$, krystallisiert aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 151°. Sein Dioxim schmilzt bei 193°.

---

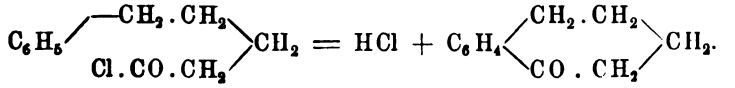
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2136 (1903); vgl. Knövenagel und Werner, Ann. Chem. Pharm. **281**, 87 (1894). — [2]) Sänger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2162 (1903). — [3]) Bialon, ibid. **36**, 2148 (1903).

5. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cycloheptanring.

Derivate der Kombination eines Siebenringes mit dem Dreiring sind im Kapitel 1 dieses Abschnittes (S. 914) erwähnt worden. Außerdem existiert nur die Kombination des Siebenringes mit dem Benzolkern, nämlich in den von Kipping und Hunter[1]) dargestellten Derivaten des Benzocycloheptans (Fenoheptamethylens), welche den Ring des Bicyklo-[0, 4, 5]-undekans von folgender Formel enthalten:



Feno-2-ketoheptamethylen oder Benzocycloheptanon-2, $C_{11}H_{12}O$, wurde zuerst von Kipping und Hall[2]) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Phenylvaleriansäurechlorid erhalten:



Das Keton wurde von Kipping und Hunter[3]) näher untersucht. Sie fanden, daß es durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, neben einer bei 159 bis 160° schmelzenden, kristallinischen Verbindung, Phtalsäure liefert, wodurch seine Konstitution festgestellt ist.

Fenoketoheptamethylen stellt ein farbloses Öl dar, welches bei 270° siedet, bei 0° noch nicht erstarrt, mit Wasserdämpfen flüchtig und schwerer als Wasser ist. Das Semicarbazon, $C_{11}H_{12}:N_2H.CO.NH_2$, schmilzt bei 206 bis 207° unter Zersetzung, das Oxim, $C_{11}H_{12}:NOH$, bei 108 bis 109°. Bei der Reduktion des letzteren mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung bildet sich

Feno-2-aminoheptamethylen, $C_{11}H_{13}(NH_2)$, eine stark basisch reagierende Flüssigkeit, die Kohlensäure aus der Luft absorbiert. Das Hydrochlorid, Sulfat und Oxalat sind in Wasser nur wenig löslich. Das Benzoylderivat, $C_{11}H_{13}.NH.CO.C_6H_5$, bildet verfilzte Nadeln, die bei 171 bis 172° schmelzen.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 79, 602 (1901). — [2]) Proc. Chem. Soc. 15, 173 (1899); Chem. Centralbl. 1899, II, 250. — [3]) Loc. cit.

6. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cyklooktanring.

Wie Doebner[1]) fand, entstehen bei der trockenen Destillation von β-Vinylakrylsäure, $CH_2:CH.CH:CH.CO_2H$, und Sorbinsäure, $CH_3.CH:CH.CH:CH.CO_2H$, mit Baryumhydroxyd Polymere der zu erwartenden Kohlenwasserstoffe, des Butadiëns, $CH_2:CH.CH:CH_2$, und Methylbutadiëns, $CH_3.CH:CH.CH:CH_2$, und zwar mit der doppelten und verdreifachten Formel. Diese Polymere haben die Zusammensetzung C_8H_{12} und $C_{12}H_{16}$, bzw. $(CH_3)_2C_3H_{10}$ und $(CH_3)_3C_{12}H_{13}$. In den dimolekularen Kohlenwasserstoffen nahm Doebner einen achtgliedrigen Ring, in den trimolekularen einen bicyklischen, doppelten Achtring an. Erstere wurden schon früher (S. 884) erwähnt. Die Bildung der letzteren wäre in der Weise zu erklären, daß zunächst die ungesättigte Säure, z. B. die Vinylakrylsäure, entsprechend polymerisiert würde; aus der somit zu erwartenden Trisvinylakrylsäure würde dann unter Abspaltung von drei Molen Kohlendioxyd das Dicyklododekatriën resultieren:

Vinylakrylsäure → Trisvinylakrylsäure

$$3\,CH_2:CH.CH:CH.CO_2H \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2.CH:CH.CH.CO_2H \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH\ .CH:CH.C.CO_2H \\ | \quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_2.CH:CH.CH.CO_2H \end{array}$$

Dicyklododekatriën

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH_2.CH:CH.CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH\ .CH:CH.CH \\ | \quad\quad\quad | \\ CH_2.CH:CH.CH_2 \end{array} + 3\,CO_2.$$

Der entsprechende Kohlenwasserstoff, $(CH_3)_3C_{12}H_{13}$, aus der Sorbinsäure wäre ähnlich zusammengesetzt und als Trimethyldicyklododekatriën zu bezeichnen. In der Tat lassen sich die ursprünglichen Säuren beim Erhitzen im Rohr auf 250 bis 280° in flüssige polymere Säuren

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2129 (1902); vgl. Doebner und Staudinger, ibid. 36, 4318 (1903).

rwandeln, deren Baryumsalze bei der Destillation die nämlichen ıhlenwasserstoffe bilden.

Wie Doebner selbst hervorhebt, ist diese Auffassung über die ɔnstitution der trimolekularen Kohlenwasserstoffe nicht als definitiv ıusehen. Das molekulare Brechungsvermögen stimmt zwar mit dem ɔrhandensein dreier Doppelbindungen ziemlich überein; da diese Körper ɔer weder Brom addieren, noch durch oxydierende Agenzien erheblich ıgegriffen werden, besitzen sie mehr den Charakter gesättigter Verıdungen, was der angenommenen Struktur widerspricht.

Dicyklododekatriën, $C_{12}H_{16}$, ist ein hellgelbes Öl, welches bei 2 bis 95° unter einem Drucke von 17 mm siedet und die Dichte 0,9764 ei 20,7° zeigt.

Trimethyldicyklododekatriën, $C_{15}H_{22}$, siedet bei 85 bis 87° Druck 15 mm) und stellt eine gelbgrüne, stark lichtbrechende Flüssigeit von $D = 0{,}9442$ bei 15,5° dar.

Die hierher gehörigen Körper enthalten, so
bekannt ist, entweder den völlig oder teilweise
höher kondensierten Benzolkohlenwasserstoffe,
Fünf- oder Sechsring kondensiert, oder sie gel
Sesqui-, Di- und Polyterpene an, Körpern von unb
höchstwahrscheinlich drei oder mehrere Kerne
kleineren Zahl von Ringatomen enthalten. Es las
Hauptgruppen unter den tri- und polycyklischen K
nämlich 1. die Hydroderivate der höher konden
wasserstoffe und ihre alicyklischen Anlagerungsp
Sesqui-, Di- und Polyterpene.

Die tri- und policyklischen Gebilde sind, mit
nur wenig untersucht. Mit Rücksicht darauf fas
selben nur kurz und nehmen sie überhaupt nu
halber hier auf, zumal da sie bisher zu der allg
alicyklischen Verbindungen wenig beigetragen hal

1. Die Hydroderivate der höher kondensier wasserstoffe und ihre alicyklischen Anlag

a) Allgemeines.

Die Kohlenwasserstoffe, welche durch Hydrier
Benzolkohlenwasserstoffe entstehen, werden meiste
letzteren mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure un

toff an die kondensierten Benzolkerne erleiden, werden in n Tabelle, worin auch die früher (S. 1023 ff. und 1043) icyklischen Hydrindene und Hydronaphtaline der Voll- alber berücksichtigt sind, die Schmelzpunkte, Siedepunkte hen Gewichte zusammengestellt.

enwasserstoffe	Schmelzpunkt Grad	Siedepunkt Grad	Spezifisches Gewicht
e des Indens.			
. . . . .	flüssig	179,5—180,5	1,040 (15°)
H_{10}	„	177	0,957 (15°)
en, C_9H_{16} [1])	„	163—164	0,8759 (23°)
e des Naphtalins.			
$_8$	79,2	218,2	1,1517 (15°)
alin, $C_{10}H_{10}$	15,5	212	—
phtalin, $C_{10}H_{12}$	flüssig	206	0,9825 ($\frac{0}{4}$)
htalin, $C_{10}H_{14}$	„	199,5—200	0,952 (0°)
htalin, $C_{10}H_{16}$ [2])	„	190	0,910 (0°)
htalin, $C_{10}H_{18}$	„	187—188	0,893 (0°)
e des Fluorens.			
$_{10}$	112—113	293—295	—
ren, $C_{13}H_{18}$	flüssig	272—275	—
ren, $C_{13}H_{20}$	„	254—256	—
en, $C_{13}H_{22}$	„	230	—
e des Acenaphtens.			
$_{12}H_{10}$	95	277,5	—
naphten, $C_{12}H_{14}$ . . .	flüssig	254	—
aphten, $C_{12}H_{20}$	„	235—236	—
e des Phenanthrens.			
$C_{14}H_{10}$	99	340	—
enanthren, $C_{14}H_{14}$ . . .	0	310	1,067 (10,2°)
nanthren, $C_{14}H_{16}$ . . .	flüssig	305—307	1,053 (0°)
nanthren, $C_{14}H_{18}$ . . .	„	280—285	1,0006 (0°)
anthren, $C_{14}H_{24}$	— 3	270—275	0,933 (20°)
e des Retens.			
. . . . .	98,5	398	1,08 (16°)
en, $C_{18}H_{22}$	flüssig	280 (Druck 50 mm)	—

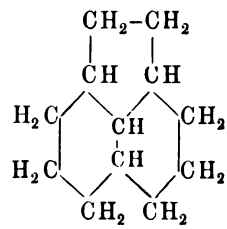
man, Chem. Centralbl. **1903**, II, 989. — [2]) Leroux, Compt. 0 (1905).

Kohlenwasserstoffe	Schmelzpunkt Grad	Siedepunkt Grad	Spezifis Gewic
Dodekahydroreten, $C_{18}H_{30}$	flüssig	344—348 (Druck 714 mm)	—
Fichtelit (Perhydroreten) $C_{18}H_{32}$ . . .	46	355,2 (Druck 719 mm)	—
7. Derivate des Anthracens.			
Anthracen, $C_{14}H_{10}$	216,5	351	—
Dihydroanthracen, $C_{14}H_{12}$	108,5	313	—
Tetrahydroanthracen, $C_{14}H_{14}$	89	309—313	—
Hexahydroanthracen, $C_{14}H_{16}$	63	290	—
Oktohydroanthracen, $C_{14}H_{18}$	71	292—295	—
Perhydroanthracen, $C_{14}H_{24}$	88	270	—
8. Derivate des Picens.			
Picen, $C_{22}H_{14}$	364	518—520	—
Eikosihydropicen, $C_{22}H_{34}$	flüssig	oberhalb 360	—
Perhydropicen, $C_{22}H_{36}$	175	„ 360	—

Wie aus der Tabelle ersichtlich, fällt bei steigendem Wasserstoffgehalt der Schmelzpunkt sowie der Siedepunkt fast durchgehends. fügen vorgreifend hinzu, daß die zwischen den aromatischen und perhydrierten Endgliedern liegenden Zwischenglieder sämtlich Charakter ungesättigter Verbindungen tragen. Die Perhydroverbindu sind dagegen gegen konzentrierte Schwefelsäure, Salpetersäure, Ch säure, Kaliumpermanganat usw. zum Teil sehr resistent.

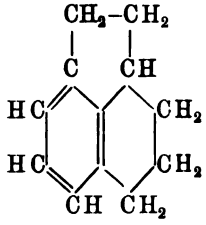
b) Hydroderivate des Acenaphtens.

Perhydroacenaphten, $C_{12}H_{20}$, entsteht durch Erhitzen Acenaphten mit Jodwasserstoffsäure ($D = 1{,}7$) und Phosphor auf bis 260°. Es siedet bei 235 bis 236° und besitzt einen süßli Modergeruch. Falls keine Umlagerung infolge des starken Druckes der hohen Temperatur eingetreten ist, hätte der Kohlenwasserstof Konstitution[1]):



[1]) Liebermann und Spiegel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22 (1889).

Tetrahydroacenaphten, $C_{12}H_{14}$, wurde zuerst von Bamberger d Lodter[1]) durch Hydrierung von Acenaphten mit Natrium und ylalkohol als ein dickliches, bei 249,5° (Druck 719 mm) siedendes Öl onnen. Einen damit vielleicht identischen Kohlenwasserstoff erhielten batier und Senderens[2]) durch Leiten von Wasserstoff mit den ämpfen des Acenaphtens über molekularen, auf 200° erhitzten Nickelhwamm. Es bildet ein bei 254° siedendes Öl. Unter der Annahme, ß die hinzutretenden vier Wasserstoffatome, wie in anderen Naphtalinrivaten, dem einen Benzolkern angelagert werden, hätte der Körper e Konstitution:



der Einwirkung von Brom wird der Kohlenwasserstoff sofort affirt, im Sinne der Gleichung:

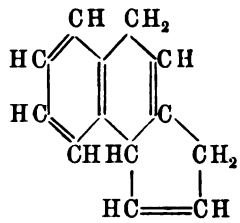
$$C_{12}H_{14} + 4\,Br = C_{12}H_{12}Br_2 + 2\,HBr.$$

Das gebildete Dihydroacenaphtendibromid kristallisiert aus zol in dicken Tafeln oder kurzen rhombischen Prismen vom nelzp. 138°. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali wird es glatt Acenaphten und Bromwasserstoff gespalten[3]):

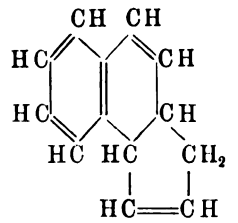
$$C_{12}H_{12}Br_2 = 2\,HBr + C_{12}H_{10}.$$

c) Gruppe des Pentanthrens.

Mit den hydrierten Acenaphtenen verwandt sind einige Verdungen, die sich von dem selbst nicht dargestellten Pentanthren, H_{12}, von der Konstitution



bzw.

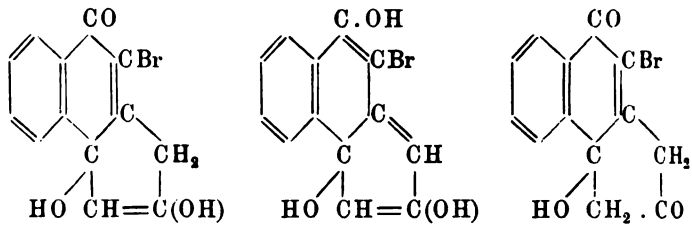


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3077 (1887). — [2]) Compt. rend. **132**, 54 (1901). — [3]) Bamberger u. Lodter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 0 (1888).

herleiten. Wie jene, enthalten die Pentanthrenverbindungen zv Sechsringe und einen Fünfring miteinander kondensiert.

Bei der Einwirkung von Alkali auf Brom-α-naphtochinonac essigester beobachtete Liebermann[1]) die Bildung einer gelben V bindung, $C_{13}H_9BrO_3$, welche sich in Ammoniak und Alkalien n grüner Fluorescenz löste, die der des Fluoresceïns an Schönheit u Intensität nicht nachsteht. Bei einer zusammen mit Lanser durc geführten Untersuchung[2]) gelangte er zu folgender Konstitution für den Körper, welche, wenn dazu noch die tautomeren Formen I und III. in Betracht gezogen werden, mit dessen Verhalten am beste übereinstimmt:

I. II. III



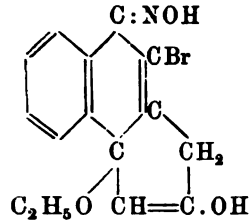
Dieser Körper, das **Bromtrioxypentanthren**, schmilzt unscha bei 134°, ist in Alkohol und Eisessig löslich, in Benzol fast unlöslic besitzt sauren oder phenolartigen Charakter und färbt die Haut u die tierische Faser intensiv gelb, hat aber keine beizenfärbenden Eige schaften.

Es enthält, wie ersichtlich, ein eigenartiges Hydroxyl, welches dem einen für den Sechs- und den Fünfring gemeinsamen Kohlenst atom tertiär gebunden ist. Es ist wahrscheinlich dieses Hydrox welches sehr leicht mit Alkoholen in Gegenwart von Säuren vereste und das schon in der Kälte durch konzentrierte Halogenwasserstoffsäur gegen die Halogene, sowie durch nascierenden Wasserstoff gegen die Element ausgetauscht wird. Da die gebildeten, unten erwähnten Deriva keine Fluorescenz mehr zeigen, beruht auch diese Erscheinung auf d Vorhandensein dieses Hydroxyls.

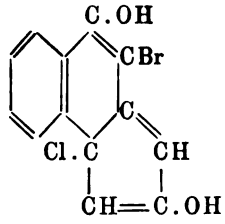
Der Methyläther des Bromtrioxypentanthrens, $C_{13}H_8(O.CH_3)Br$ welcher beim Kochen des Ausgangsmaterials mit viel Alkohol und wen 15 proz. Schwefelsäure entsteht, kristallisiert aus Benzol mit $^1/_2$ M Kristallbenzol in kleinen hellgelblichen Nadeln und schmilzt, nachd das letztere bei 80° entwichen ist, bei 158°. Der Äthylester, C_{13} $(OC_2H_5)BrO_2$, zeigt den Schmelzp. 180° und gibt mit Hydroxylan ein Oxim von der Konstitution I.:

---

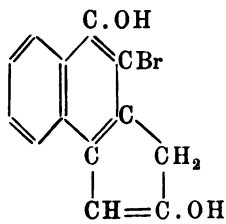
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 573 (1900). — [2]) Ibid. **34**, 1 (1901).



II.

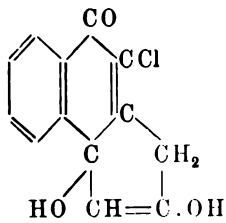


lorbromdioxypentanthren, $C_{13}H_8ClBrO_2$, aus der Ausgangs-ıng mit Salzsäure gewonnen, besitzt die obige Formel II. Es bei 173 bis 174°. Wendet man konzentrierte Bromwasser-e ($D = 1{,}49$) an, so entsteht Dibromdioxypentanthren, $_2O_2$ (Schmelzp. 174° unter Zersetzung), während das Brom-ypentanthren, $C_{13}H_8BrJO_2$, aus der Chlorverbindung durch mit Jodkalium dargestellt, bei 119° unter Zersetzung schmilzt. konzentrierter Jodwasserstoffsäure läßt sich dagegen der letzt-e Körper nicht darstellen, indem jenes reduzierend wirkt. Es bei das reaktive Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt, unter des Bromdioxypentanthrens, $C_{13}H_9BrO_2$, von der Kon-



, welches auch mit Zinkstaub in alkoholischer oder Eisessig-ıntsteht, kristallisiert aus Alkohol in farblosen, bei 192° unter ıng schmelzenden Nädelchen. Es löst sich in Alkalien, anfäng-ıe Fluorescens, die sich jedoch nach einiger Zeit unter Ver-ıg der Substanz einstellt.

i der Behandlung von Chlornaphtochinonacetessigester mit starkem erhielt Bertheim[1]) das der Bromverbindung entsprechende rioxypentanthren, $C_{13}H_9ClO_3$, welchem die Konstitution

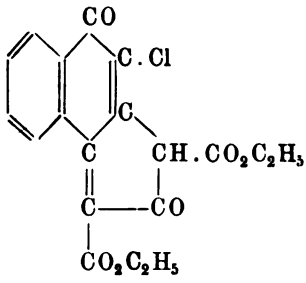


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 1554 (1901).

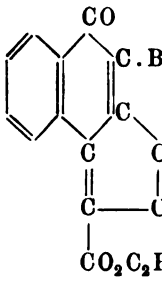
Dibrom-α-naphtochinon mit Acetondicarbonsäureester
Natriumäthylat. Im ersten Falle erhielt Michel[1]) d

Chlordiketopentanthrendicarbonsä
$C_{19}H_{15}ClO_6$, von der Konstitution I.:

I.



II.

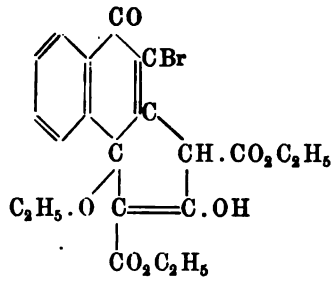


Er wird beim Zusammenbringen von Dichlor-α-napl
mit Mononatriumacetondicarbonsäureester ($1^1/_2$ Mol.) e
ein mattgelbes, kristallinisches Pulver dar, welches
schmilzt. Die alkoholische Lösung wird von Natriur
sive hellblau, smaragdgrün und zuletzt gelb gefärbt.
keine Fluorescenz in seinen Lösungen.

Der entsprechende Bromdiketopentanthren
ester, $C_{19}H_{15}BrO_6$, wie die vorangehende Verbind
naphtochinon gewonnen, kristallisiert in kleinen gel
schmelzenden Nädelchen und besitzt die durch Formel
Konstitution (Liebermann und Lanser[2]). Spuren
Cyankalium, erzeugen eine schönblaue Färbung
Bleibt die alkoholische Lösung mit Natriumäthylat s
blaue Farbe in braun über; es addiert sich Alkoho
unter Bildung des Bromketoäthoxydihydr
dicarbonsäureesters, der bei 135 bis 137° schmilz
Konstitution besitzt

---

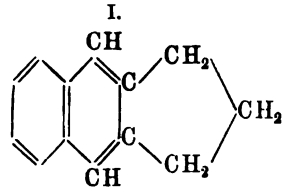
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 2408 (1900). —
(1901).



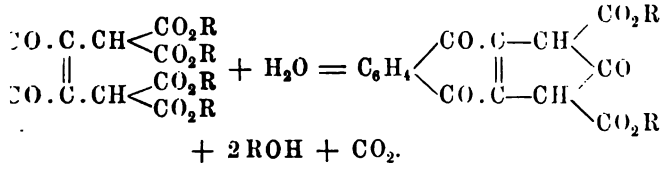
d) Naphtindenderivate.

dem unbekannten Naphthydrinden (I.) ähnlich konstituierte
ıg stellt der α-Naphtochinonisoindondicarbonsäure-
er, $C_{19}H_{16}O_7$, dar,

I.



eim Versetzen der heißen alkoholischen Lösung des Naphto-
ıalonsäureesters mit Natriumalkoholat, bis die anfangs blaue
eine schön grüne übergegangen ist, entsteht:



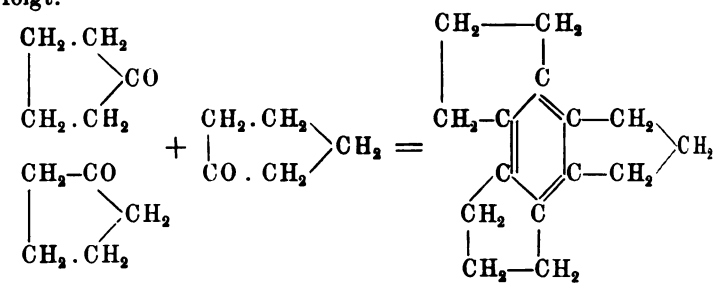
: kristallisiert in dunkelgrünen Nadeln mit violettem Ober-
immer (Liebermann[1]).

ıngsweise sei hier das sogenannte Triscyklotrimethylen-
$C_{15}H_{18}$, erwähnt, welches von Wallach[2]) beim Sättigen von
anon mit Chlorwasserstoff und längerem Stehen der Lösung
wurde. Nach Abdestillieren von Cyklopentanon und Bicyklo-
ıtanon mit Wasserdämpfen bleibt ein Öl zurück, welches unter

---

r. d. deutsch. chem. Ges. 33, 577 (1900). — [2]) Ibid. 30, 1094

13 mm Druck bei 180 bis 200° übergeht und zu Kristallen erstarrt, die aus Methylalkohol umkristallisiert, farblos werden und bei 96 bis 97° schmelzen. Die Molekulargewichtsbestimmung zeigte, daß die Entstehung des Körpers mit der Mesitylenbildung aus Aceton analog erfolgt:



$$+ \ 3\,H_2O.$$

Das Triscyklotrimethylenbenzol ist gegen Kaliumpermanganat bei Wasserbadtemperatur beständig, wird aber von Salpetersäure und Chromsäure in Eisessiglösung lebhaft angegriffen.

e) Hydroderivate des Fluorens.

Nach Guye[1]) entstehen beim Erhitzen von Fluoren (1,2 Tle.) mit Jodwasserstoffsäure (3 Tlen. vom spez. Gew. 1,7) und Phosphor (1 Tl.) auf 250 bis 260° Oktohydrofluoren, $C_{13}H_{18}$, welches flüssig ist und bei 272 bis 275° siedet, sowie Dekahydrofluoren, $C_{13}H_{20}$, vom Siedep. 254 bis 256°, welches bei — 73° erstarrt.

Das Perhydrofluoren, $C_{13}H_{22}$, erhielten dagegen Liebermann und Spiegel[2]) unter Anwendung derselben Temperatur und von mehr Jodwasserstoffsäure, im Verhältnis: 1 Tl. Fluoren auf 5 bis 6 Tle. Jodwasserstoffsäure (1,7) und $1^1/_4$ Tle. rotem Phosphor. Der Kohlenwasserstoff ist flüssig und siedet bei 230°.

f) Hydroderivate des Phenanthrens.

1. Perhydro-, Dodekahydro- und Dekahydroderivate.

Perhydrophenanthren, $C_{14}H_{24}$, wurde von Liebermann und Lucas[3]) durch Erhitzen von Phenanthren bzw. Phenanthrenchinon mit Jodwasserstoffsäure ($D = 1{,}7$) und rotem Phosphor auf 250° dargestellt. Es siedet bei 270 bis 275°, erstarrt in dem Kältegemisch und schmilzt bei — 3°. Das spez. Gew. beträgt bei 20° 0,933. Der Kohlen-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 4, 266 (1890). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 781 (1889). — [3]) Ibid. 22, 779 (1889).

wasserstoff zeigt sich sehr resistent. Rauchende Schwefelsäure, Salpetersäure und Brom wirken darauf in der Kälte nicht ein, Chromsäure und Eisessig selbst beim Kochen nur schwierig. Mit Zinkstaub destilliert, verkohlt das Perhydrophenanthren zum Teil und gibt, neben wenig Phenanthren, Anthracen.

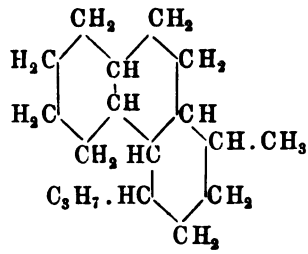
Fichtelit.

Fichtelit, $C_{18}H_{32}$, wurde zuerst von Fikentscher[1]) zwischen den Jahresringen der durch den Vertorfungsprozeß veränderten Föhrenstämme eines Torflagers bei Redwitz im Fichtelgebirge entdeckt. Das Material, welches von Tromsdorff[2]) untersucht wurde, war jedoch mit Reten verunreinigt. Später wurde der Körper auch in den fossilen Fichtenstämmen des Franzenbader Torfmoors[3]) und des Kolbermoors bei Rosenheim in Oberbayern[4]), sowie in der Spalte eines Stammes der amerikanischen Kiefer (*Pinus australis*[5]) aufgefunden, welche den größten Teil des amerikanischen Terpentinöls liefert. Zur Abscheidung aus dem fossilen Holz wird dies zerkleinert und mit Ligroin einfach ausgekocht; nach Konzentration der Lösung scheidet sich der Kohlenwasserstoff in schönen Kristallen aus.

Die ersten Untersuchungen über Fichtelit wurden von Bromeis[6]) und Clark[7]) ausgeführt und führten zunächst zu den einfachsten Formeln C_4H_6 bzw. C_4H_7. Hell[8]) kam später zu der Auffassung, daß Fichtelit nach einer der Formeln $C_{15}H_{28}$ oder $C_{15}H_{26}$, bzw. $C_{30}H_{54}$ zusammengesetzt sei, was mit der Annahme, der Körper stände mit den Terpenen der *Abietiniee* in Zusammenhang, in Übereinstimmung wäre. Durch genaue Bestimmung der Dampfdichte gelangten schließlich Bamberger und Straßer[9]) zu der Formel $C_{18}H_{32}$, wonach es als perhydriertes Reten erscheint, was einerseits mit dem Vorkommen des Fichtelits an seinen Fundstätten zusammen mit Reten, und andererseits mit der ungewöhnlichen Resistenz des erstgenannten Kohlenwasserstoffs gut übereinstimmt. Fernerhin führten die genannten Forscher das Fichtelit durch Erhitzen mit Jod in den um zwei Wasserstoffatome ärmeren Dehydrofichtelit, $C_{18}H_{30}$, über, welcher sich mit dem von Liebermann und Spiegel[10]) dargestellten Dodekahydrür des Retens, $C_{18}H_{30}$, als identisch erwies. Von der Konstitution des Retens ausgehend, leitet sich also für das Fichtelit die folgende Formel eines Tetradekaretens ab:

---

[1]) Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. organ. Chem. **3**, 421 (1896). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **21**, 126 (1837). — [3]) Gmelins Handb. d. organ. Chem. **4**, 2194. — [4]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 635 (1889). — [5]) Mallet, ibid. **5**, 817 (1872). — [6]) Ann. Chem. Pharm. **37**, 304 (1841). — [7]) Ibid. **103**, 236 (1857). — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 498 (1889). — [9]) Ibid. **22**, 3361 (1889). — [10]) Ibid. **22**, 780; vgl. auch Spiegel, ibid. **22**, 3369 (1889).



In betreff der Lage der Methyl- und Isopropylgruppe haben Easterfield und Bagley[1]) darauf hingewiesen, daß für die p-Stellung derselben (s. die obige Formel) keine genügende experimentelle Gründe vorliegen. Vielmehr macht die Beobachtung Kelbes[2]), daß Harzspiritus, welcher reich an m-Cymol ist und worin nur geringe Mengen p-Cymol vorhanden ist, viel Abietinsäure enthält, es wahrscheinlich, daß die genannten Gruppen in Reten, und folglich auch in Fichtelit und Abietinsäure (S. 1110), die m-Stellung einnehmen.

Fichtelit kristallisiert aus Ligroin oder Alkohol in großen monoklinen Prismen, welche bei 46° schmelzen und bei 355,2° (Quecksilber im Dampf) unter einem Drucke von 719 mm sieden. Es ist in Alkohol schwer, in Äther leicht löslich.

Der Kohlenwasserstoff ist einer der gesättigten alicyklischen Stoffe an denen die paraffinähnliche Natur, die sich durch eine ungewöhnliche Resistenz gegen stärker wirkende Agenzien kundgibt, am frühesten beobachtet worden ist[3]). Von Chromsäuregemisch wird er nicht angegriffen, und rauchende Schwefelsäure bildet keine Sulfonsäure. Beim Destillieren über glühendes Bleioxyd geht er unverändert über. Rauchende Salpetersäure wirkt dagegen beim Erhitzen heftig ein, unter Bildung von Oxalsäure und eines roten Öles. Chlor und Brom bilden mit geschmolzenem Fichtelit ölige Substitutionsprodukte (Clark). Beim Erhitzen mit Jod entsteht, wie bereits erwähnt wurde, das

Dehydrofichtelit oder Dodekahydroreten, $C_{18}H_{30}$, dessen Bildung aus Reten mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Liebermann und Spiegel[4]) auch angegeben wurde. Es stellt ein bläulich oder gelbgrün fluoreszierendes Öl dar, welches unter 714 mm Druck bei 344 bis 348° (Hg in D.) siedet. Es wird von Chromsäure, Brom, Salpetersäure usw. heftig angegriffen.

Abietinsäure, $C_{19}H_{28}O_2$.

Das Kolophonium, welches beim Abdestillieren der Terpene aus den Harzen der Abietineen resultiert, enthält bekanntlich große Mengen von Säuren, da es in Alkalien löslich ist. Als Hauptbestandteil der-

[1]) Chem. Centralbl. 1904, II, 107. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 888 (1880). — [3]) Vgl. Bamberger, ibid. 22, 636, 3363 (1889). — [4]) Ibid. 22, 780; vgl. Spiegel, ibid. 22, 3369 (1889).

selben bezeichnete Unverdorben[1]) die Sylvinsäure, welche von Tromsdorff[2]), Rose[3]) und Sievert[4]) näher untersucht und durch Behandlung des Kolophoniums mit kaltem Weingeist und Umkristallisieren des Rückstandes aus heißem, mit etwas Schwefelsäure versetztem Alkohol abgeschieden wurde. Nach Maly[5]) wäre die Sylvinsäure nicht im Kolophonium fertig gebildet. Sie bestehe aus dem Anhydrid der Abietinsäure, $C_{44}H_{64}O_5$, welches durch den Alkohol in Abietinsäure übergeht, und diese liefert dann unter der Einwirkung von Mineralsäuren[6]) Sylvinsäure.

Nach neueren Untersuchungen ist die Sylvinsäure als unreine Abietinsäure zu betrachten. Nach Valente[7]) hat letztere die viel einfachere Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$, welche von Mach[8]) schließlich in die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ abgeändert wurde. Diese ist nach den Untersuchungen von Easterfield und Bagley[9]), worauf wir später zurückkommen, als definitiv zu betrachten.

Zur Darstellung der Abietinsäure läßt man Kolophonium zwei Tage lang mit 70 proz. Alkohol stehen, kristallisiert das Ungelöste aus möglichst wenig Eisessig um, und fällt nach Wiederauflösen der Kristalle in heißem Alkohol mit wenig Wasser (Emmerling). Zur Reinigung wird die Säure aus Methylalkohol umkristallisiert (Mach).

Abietinsäure kommt ferner, wie M. Bamberger und Landsiedl[10]) fanden, als Ester im Überwallungsharze der Fichte vor.

Der Schmelzpunkt der Abietinsäure wird von verschiedenen Forschern ungleich angegeben, was teils auf Unreinheit des Materials, teils auf der Schnelligkeit des Erhitzens beruht. Nach Mach schmilzt sie beim langsamen und gleichmäßigen Erhitzen bei 153 bis 154°. Sie ist optisch aktiv und wurde sowohl als rechts- wie linksdrehend gefunden; dies ist wohl auf optische Isomerie zurückzuführen und beruht wahrscheinlich, wie die der aus verschiedenen *Pinus*arten erzeugten, dem Kolophonium beigemengten Pinene, auf der Gattung der Stammpflanze. Valente gibt für die Abietinsäure die Konstante $[\alpha]_D = +37{,}87$, Haller dagegen für ein anderes Material $[\alpha]_D = -53{,}0$ an.

Von der Abietinsäure ist eine Menge von Salzen dargestellt worden. Auch durch die Bildung eines allerdings nicht besonders gut charakterisierten Methylesters (Maly) ist ihre Carbonsäurenatur fest-

---

[1]) Pogg. Ann. **7**, 311 (1826); **8**, 40, 407 (1826); **11**, 28, 230, 393 (1827); **14**, 116 (1828); **17**, 186 (1829). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **13**, 169 (1835). — [3]) Pogg. Ann. **33**, 42 (1835); **53**, 374 (1842). — [4]) Jahresber. **1859**, 508. — [5]) Jahresber. **1861**, 389; Ann. Chem. Pharm. **129**, 94 (1864); **132**, 249 (1864); **161**, 115 (1872); vgl. Emmerling, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1441 (1879); Kelbe, ibid. **13**, 888 (1880). — [6]) Vgl. Flückiger, Jahresber. **1867**, 727. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, Ref., S. 190 (1885); vgl. auch Liebermann, ibid. **17**, 1884 (1884); S. Haller, ibid. **18**, 2165 (1885). — [8]) Monatsh. f. Chemie **14**, 186 (1893). — [9]) Chem. Centralbl. **1904**, II, 107; Journ. Chem Soc. **85**, 1238 (1904). — [10]) Monatsh. f. Chemie, **18**, 495 (1897).

gelegt. Von den ersteren sei nur das übersaure Kaliumsalz, $C_{19}H_{27}O_2K + 3\,C_{19}H_{28}O_2$, erwähnt. Es kristallisiert nach Mach in seidenglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die unter vorheriger Sinterung und Bräunung bei 183° schmelzen. Die Säure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien. Ihre Lösung in Chloroform wird auf Zusatz von wenig Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure erst purpurrot, dann blau gefärbt.

Abietinsäure zeigt das Verhalten einer ungesättigten Verbindung und wird daher von Brom, Kaliumpermanganat und Chromsäure leicht angegriffen; bei der Einwirkung der letzteren Oxydationsmittel wurde die Bildung von Essigsäure und Trimellitsäure beobachtet. Gegen schmelzendes Kali ist sie dagegen resistent und wird kaum angegriffen. Jodwasserstoffsäure und Phosphor erzeugt, wie Liebermann[1]) fand, einen Kohlenwasserstoff, $C_{18}H_{32}$ (?).

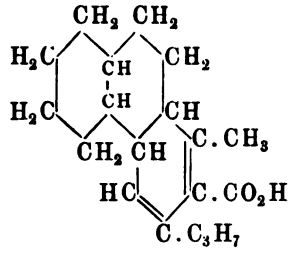
Über die innere Zusammensetzung der Abietinsäure wurde Licht durch die Untersuchungen von Easterfield und Bagley[2]) verbreitet. Sie fanden, daß Abietinsäure durch Destillation von Kolophonium im Vakuum oder mit überhitztem Wasserdampf entsteht. Die Säure zerfällt bei der langsamen Destillation, auch unter vermindertem Druck in Kohlendioxyd und einen Kohlenwasserstoff, Abieten, von der Zusammensetzung $C_{18}H_{28}$, welcher mit dem von Deville[3]) durch Destillation von Kolophonium erhaltenen Kolophen sowie dem von Renard[4]) aus Harzöl isolierten Diterebenthyl identisch ist. Abieten siedet bei 340 bis 345°, unter 15 mm Druck bei 199 bis 200°, und besitzt das spez. Gew. $D_{19}^{19} = 0{,}973$, sowie das Brechungsvermögen $n_D = 1{,}537$ bei 20°.

Beim Destillieren von Abieten mit einem Drittel seines Gewichtes an Schwefel bei vermindertem Druck entsteht Reten, bei gewöhnlichem Druck wird daneben als Hauptprodukt ein dem Reten isomerer Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 86° gebildet, welcher auch beim Erhitzen von Reten mit Schwefel auftritt. Daraus folgt, daß hydrierte Retenabkömmlinge normale Bestandteile des Kolophoniums bzw. des Harzöls sind. Ferner machten Easterfield und Bagley die wichtige Beobachtung, daß Abieten, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240°, dasselbe Dodekahydroreten (S. 1108) liefert, welches Liebermann und Spiegel, von Reten ausgehend, erhielten.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die Abietinsäure eine Dekahydroretencarbonsäure ist, welcher die erwähnten Forscher, unter Beachtung des S. 1108 über die gegenseitige Stellung der Methyl- und Isopropylgruppe im Reten und seinen Hydriden erwähnten, die folgende Konstitution erteilten:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1885 (1884); S. Haller, ibid. 1 2167 (1885). — [2]) Chem. Centralbl. **1904**, II, 107; Journ. Chem. Soc. 8 1238 (1904). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **37**, 193 (1841); **71**, 350 (1849). [4]) Compt. rend. **105**, 865 (1887).



2. Okto- und Hexahydrophenanthren.

Diese beiden Körper erhielt Breteau[1]) nebeneinander beim Leiten
m Wasserstoff, der mit Phenanthrendämpfen beladen war, über redu-
ertes Nickel bei einer Temperatur von 200°, und Fraktionieren des
tstandenen Gemenges.

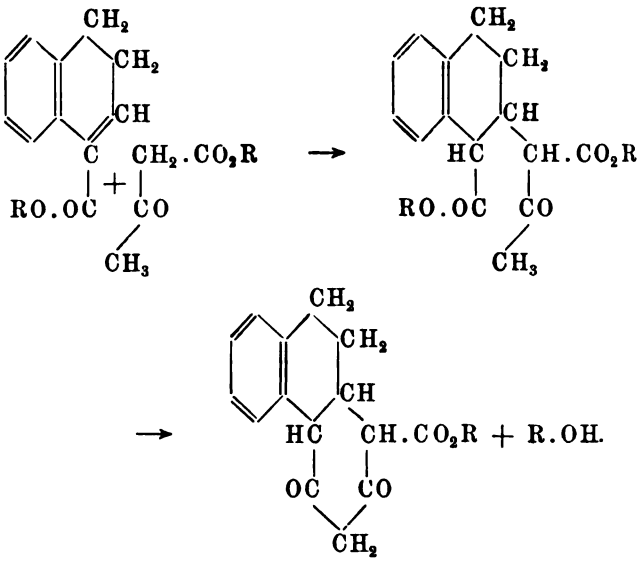
Oktohydrophenanthren, $C_{14}H_{18}$, stellt ein bei 280 bis 285°
ter gewöhnlichem Druck siedendes[2]), bei — 10° noch nicht erstarren-
s Öl dar, dessen Siedepunkt unter 13 mm Druck bei 123 bis 124°
gt. Das spezifische Gewicht beträgt bei 0° 1,0006, bei 15° 0,993;
= 1,537 bei 15°. Es wird von Oxydationsmitteln, ohne daß Phen-
threnchinon entsteht, lebhaft angegriffen, verbindet sich nicht mit
krinsäure und liefert mit Brom unbeständige Bromderivate.

Hexahydrophenanthren, $C_{14}H_{16}$, wurde als blaßgelbe Flüssig-
it erhalten, vom Siedepunkt 305 bis 307° unter gewöhnlichem, 165
167° unter 13 mm Druck; der Schmelzpunkt liegt bei — 3°. Das
ezifische Gewicht beträgt bei 0° 1,053, bei 15° 1,043; $n_D = 1{,}58$
i 15°. Der Körper verbindet sich beim Kochen mit einer gesättigten
koholischen Pikrinsäurelösung zu einem kristallinischen Pikrat,
lches bei 106° schmilzt. Mit Brom in Eisessiglösung zusammen-
bracht, geht er in zwei kristallisierte Bromderivate über, die vermittelst
her getrennt werden können. Das eine, welches in Äther unlöslich
, schmilzt bei 150°; das andere ist in Äther leicht löslich und zeigt
n Schmelzpunkt 142°.

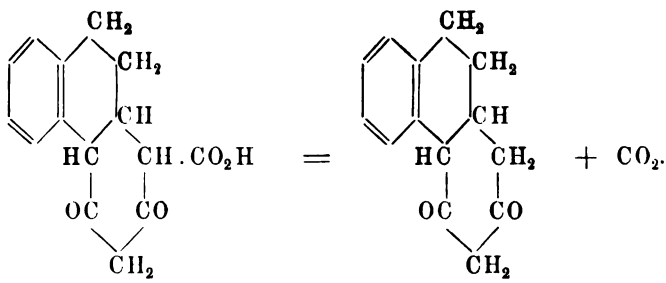
Ein Derivat des oben genannten Oktohydroanthracens ist das
3-Diketo-oktohydrophenanthren, $C_{14}H_{14}O_2$, welches Rabe[3])
rch Kondensation des Δ'-Dihydro-α-naphtoësäureesters mit Acetessig-
er in Gegenwart von Natriumäthylat erhielt. Zunächst lagert sich
r Acetessigester, in der früher (S. 90 und 416) für die Bildung mono-
klischer 1,3-Diketone angegebenen Art, an die doppelte Bindung des
hydronaphtoësäureesters an, und nachher tritt Kondensation des ent-
ndenen δ-Ketonsäureesters zu dem neuen Ringe ein.

---

[1]) Compt. rend. 140, 942 (1905). — [2]) Vgl. Gräbe, Ann. Chem. Pharm. 7, 154 (1873); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 1056 (1875). — [3]) Ber. d. itsch. chem. Ges. 31, 1896 (1898).



Beim Verseifen des Diketoesters entsteht zunächst die ölige 1,3-Diketo-oktohydrophenanthrencarbonsäure-4, $C_{14}H_{13}(CO_2H)O_2$, welche aber schon im siedenden Wasserbade unter lebhaftem Aufschäumen Kohlendioxyd abgibt und das Diketon liefert:



Das 1,3-Diketo-oktohydrophenanthren kristallisiert aus heißem Xylol, worin es leicht löslich ist, in kleinen, sechsseitigen Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, und schmilzt bei etwa 160° unter Zersetzung. Es gleicht in seinem Verhalten dem Dihydroresorcin und Homologen, reagiert demnach als einbasische Säure, rötet Lackmus und läßt sich, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator, austitrieren. Mit Ferrichlorid gibt der Körper, im Gegensatz zum Dihydroresorcin, keine charakteristische Färbung, reduziert aber beim Kochen Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Bei der Destillation mit Zinkstaub wird er zum Phenanthren reduziert.

Die Salze leiten sich wohl von der Enolform des Diketons ab; das Baryumsalz besitzt die Zusammensetzung $(C_{14}H_{13}O_2)_2Ba$ und wird

ch Abdampfen seiner Lösung im Vakuum als bald erstarrendes Öl alten.

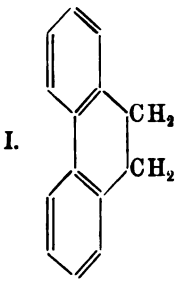
Diazobenzolchlorid liefert mit dem Diketon, unter Ersatz des sserstoffs der zwischen den Carbonylen befindlichen Methylengruppe, 2-Phenylhydrazon des Triketo-1, 2, 3-oktohydrophenhrens, $C_{14}H_{12}(:N_2H \cdot C_6H_5)O_2$, welches aus Alkohol in orangerbten, kugelförmigen Aggregaten vom Schmelzpunkt 156° kristallit, die in verdünnten Säuren und Alkalien schwer löslich sind.

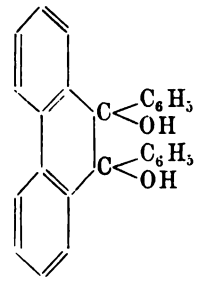
3. Tetrahydrophenanthren sowie Derivate des Dihydrophenanthrens.

Tetrahydrophenanthren, $C_{14}H_{14}$, wurde zuerst von Gräbe[1]) ch Erhitzen von Phenanthren während 6 bis 8 Stunden mit Jodserstoffsäure (Siedep. 127°) und rotem Phosphor auf 210 bis 240° alten. Später stellten es Bamberger und Lodter[2]) durch Hydrieg des Phenanthrens mit Natrium und kochendem Amylalkohol dar. siedet bei 310° (Quecksilber im Dampf), erstarrt im Kältegemisch l schmilzt dann bei 0°; die Dichte beträgt bei 10,2° 1,067. In igsäure gelöst, wird der Kohlenwasserstoff von Chromsäure zu Phenhrenchinon oxydiert.

Tetrahydroreten, $C_{18}H_{22}$, oder Methylisopropyltetrahydroenanthren entsteht ähnlich aus Reten mit Natrium und Amylalkohol mberger und Lodter). Es destilliert unter 50 mm Druck bei)° als wasserhelles, zähflüssiges Öl, welches bei Luftabschluß ölig ibt, an der Luft aber, vermutlich unter Rückverwandlung in Reten, einer blätterigen Kristallmasse erstarrt.

Von dem meso-Dihydrophenanthren (I.) leiten sich zwei mesophenyldioxydihydrophenanthrene (II.) ab, welche stereoisomer Sinne der Hydrobenzoïne sind (Werner und Grob[3]):

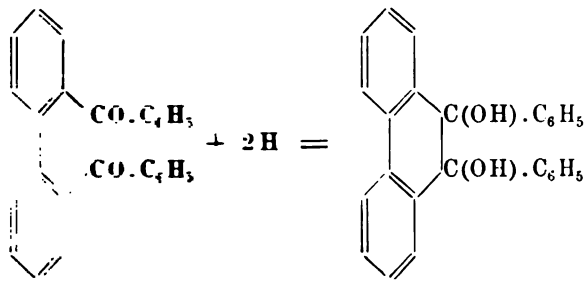




[1]) Ann. Chem. Pharm. **167**, 154 (1873); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 6 (1875). — [2]) Ibid. **20**, 3076 (1887) — [3]) Ibid. **37**, 2887, 2901, 2902 04).

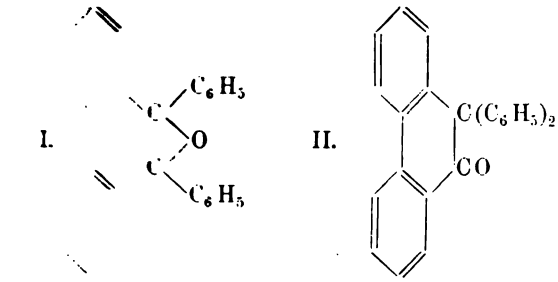
Sie mögen, bis ihre Konfiguration festgestellt ist, als α- und β-V
nmenung bezeichnet werden.

Die α-Verbindung entsteht durch Reduktion von o-Dibenzo
Diphenyl mit Zinkstaub und Kalilauge:



Es kristallisiert aus Alkohol in verfilzten, bei 202 bis 204° schme
zenden Nadeln, die bei der Oxydation mit Eisessig und Chromsäu
das Dibenzoyldiphenyl zurückbilden und beim Erhitzen mit Jodwasse
stoffsäure und Phosphor in das Diphenylphenanthren übergehen. D
Glykol wird, mit einer Mischung von verdünnter Schwefelsäure u
konzentrierter Salzsäure auf 200 bis 220° erhitzt, in das bei 194 b
195° schmelzende

Anhydrid. $C_{26}H_{18}O$, verwandelt, welches entweder die Konstit
tion I. oder II. besitzt:



Die erstere Formel wurde von Werner und Grob (l. c.),
zweite von Acree aufgestellt, welcher letztere ihn beim Kochen
unten erwähnten β-Diphenyldioxydihydrophenanthrens mit Acetylchl
erhielt; seiner Ansicht nach wäre es unter Pinakolinumlagerung
standen. Acree beobachtete für ihn den etwas höheren Schmelzpu
von 198°. Bei der Zinkstaubdestillation geht das Anhydrid in dass
Diphenylphenanthren wie die α-Dioxyverbindung über (Werner
Grob).

Das β-Diphenyldioxydihydrophenanthren wurde bei
Einwirkung von Magnesiumjod- bzw. -brombenzol auf Phenanthr

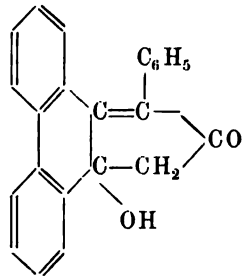
Chem. Centralbl. 1905, I. 878.

chinon (Werner und Grob; Acree) und Zersetzen des Produktes mit verdünnter Essigsäure erhalten. Es scheidet sich aus Wasser in bei 178 bis 179° schmelzenden Kristallen aus. Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig geht es in Dibenzoyldiphenyl über, dasselbe Diketon, welches aus der stereomeren α-Verbindung entsteht:

$$\begin{matrix} C_6H_4.C(OH).C_6H_5 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4.C(OH).C_6H_5 \end{matrix} + O = \begin{matrix} C_6H_4.CO.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4.CO.C_6H_5 \end{matrix} + H_2O.$$

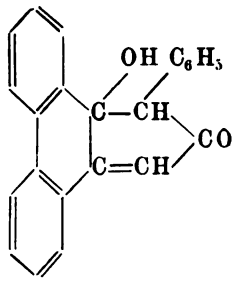
An dieser Stelle mögen folgende Verbindungen erwähnt werden, welche mit dem meso-Dihydrophenanthracen in Beziehung stehen, obwohl sie ein weiteres fünfgliedriges System enthalten.

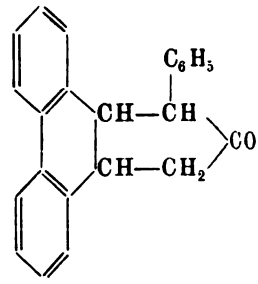
Beim Erwärmen von Phenylaceton mit Phenanthrenchinon und wässeriger Kalilauge auf dem Wasserbade erhielt Lang[1]) das Phenanthroxylenphenylaceton, $C_{23}H_{16}O_2$, welchem er die Konstitution



zuerteilte. Es bildet schwach grünlich gefärbte Nadeln, die bei 188° unter geringer Zersetzung schmelzen und in konzentrierter Schwefelsäure mit blaugrüner Färbung löslich sind. Die Bildung des Phenylhydrazons, $C_{29}H_{22}ON_2$, zeigt eine Carbonylgruppe, die eines Dibromids, $C_{23}H_{16}Br_2O_2$, eine doppelte Bindung an. Ersteres stellt rotbraune Nadeln dar, die bei 181 bis 184° unter Zersetzung schmelzen, letzteres kristallisiert in rhombischen Täfelchen, die sich bei 150° dunkel färben und bei 175° geschmolzen sind. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Phenanthroxylenphenylaceton zu dem Isophenanthroxylenphenylaceton (I.) isomerisiert, welches farblos ist, bei 202° schmilzt und auch ein Phenylhydrazon und ein Dibromid (Schmelzp. 192°) liefert. Zink und Salzsäure führt dagegen das erstere, unter Reduktion der Hydroxylgruppe, in das Phenyl-1-o-diphenylen-2, 3-cyklopentanon-5 (II.) über, welches sich bei 190° zersetzt und in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelblichgrüner Farbe löst. Sein Phenylhydrazon, $C_{29}H_{24}N_2$, kristallisiert in gelbbraunen, bei 220 bis 222° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln.

[1]) Monatsh. f. Chemie 26, 199 (1905).

I. 

II. 

g) Hydroderivate des Anthracens.

Perhydroanthracen, $C_{14}H_{24}$, entsteht beim 12 stündigen Erhitzen von Anthracen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 250°. Es kristallisiert aus Alkohol oder Aceton in farblosen, bei 88° schmelzenden Blättchen, deren Siedepunkt bei 270° liegt und die mit Wasserdampf leicht flüchtig sind. Der Kohlenwasserstoff ist gegen Brom bei gewöhnlicher Temperatur beständig und wird, mit Chromsäure oxydiert, verbrannt.

Wird Anthracen nur 5 bis 6 Stunden lang mit dem Hydrierungsgemisch auf 250° erhitzt, so entsteht ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, von denen einer fest ist und bei 52 bis 53° schmilzt. Die Analyse des Gemisches führte zu Zahlen, welche zwischen den Formeln der Hydrüre $C_{14}H_{20}$ und $C_{14}H_{22}$ liegen (Lucas[1]).

Oktohydroanthracen, $C_{14}H_{18}$, wurde von Godchot[2]) nach dem katalytischen Verfahren von Sabatier und Senderens erhalten, wenn man Anthracen bei 200°, Anthrachinon bei 250° oder Tetrahydroanthracen bei 190° hydriert. Es bildet, aus Alkohol kristallisiert, kleine, bei 71° schmelzende, leicht sublimierende Blättchen, die bei 292 bis 295° sieden und deren Lösungen grün fluoreszieren. Das Pikrat $(C_{14}H_{18})_2 . C_6H_2(NO_3)_3 . OH$, schmilzt bei 80°.

Brom wirkt auf den in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig gelösten Kohlenwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Substitutionsderivaten ein. Das Hauptprodukt stellt das Dibromoktohydroanthracen, $C_{14}H_{16}Br_2$, dar, welches farblose, bei 194° schmelzende Nadeln bildet. Nebenbei wurde flüssiges Bromoktohydroanthracen, $C_{14}H_{17}Br$, und Dibromhexahydroanthracen $C_{14}H_{14}Br_2$, in Form feiner, gelblicher Nadeln vom Schmelzpunkt 162° erhalten. Chlor liefert ähnlich die folgenden Produkte:

Dichloroktohydroanthracen, $C_{14}H_{16}Cl_2$, Schmelzp. 192°.

Chloroktohydroanthracen, $C_{14}H_{17}Cl$, flüssig.

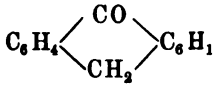
Dichlorhexahydroanthracen, $C_{14}H_{14}Cl_2$, Schmelzp. 159°.

---

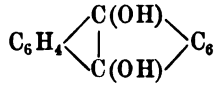
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 2510 (1888). — [2]) Compt. rend. 139, 604 (1904).

Oktohydroanthracen wird bei energischer Oxydation in Anthra-
on verwandelt. Chromsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur
seine Lösung in Eisessig unter Bildung der folgenden beiden Körper
Schot[1]) ein:

Hexahydroanthron



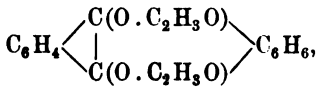
und Dihydro-oxanthranol



he durch Kristallisation aus Alkohol getrennt werden.

Hexahydroanthron, $C_{14}H_{16}O$, kristallisiert in leicht löslichen
ln vom Schmelzpunkt 45,5°, welche Fehlingsche Lösung und
oniakalische Silberlösung reduzieren, gegen Reduktionsmittel be-
lig sind und von einer siedenden Chromsäurelösung in Eisessig
nthrachinon oxydiert werden. Das Semicarbazon, $C_{14}H_{16}:N_2H$
NH_2, schmilzt bei 250°.

Dihydro-oxanthronol, $C_{14}H_{12}O_2$, scheidet sich aus heißem
hol in hellgelben, prismatischen Nadeln aus, die bei 159° schmelzen
deren Lösungen von einer Spur Alkali dunkelrot gefärbt werden.
stärkerer Oxydation, sowie durch Einwirkung von Brom auf die
ng des Körpers in Schwefelkohlenstoff geht er in Anthrachinon
Das Diacetylderivat,



t farblose, bei 220° schmelzende Nadeln, deren Lösungen in Alkohol
Eisessig prächtig blau fluoreszieren.

Hexahydroanthracen, $C_{14}H_{16}$, erhielten Gräbe und Lieber-
n[2]) durch Erhitzen von Dihydroanthracen mit Jodwasserstoffsäure
ep. 127°) und rotem Phosphor auf 200 bis 220°. Der Körper
t bei 290° und kristallisiert in Blättchen, die bei 63° schmelzen.
h ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt er in Anthracen und Wasserstoff.

Ein höheres Homologe, das 1-Methylhexahydroanthracen,
$_{15}.CH_3$, entsteht durch Erhitzen von o-Benzophenondicarbonsäure,
$_6H_4.CO_2H)_2$, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 190 bis
Es kristallisiert in Blättchen, die zwischen 60 und 70° schmelzen.
Chromsäure und Eisessig oxydiert, geht es in 1-Methylanthrachinon
(Gräbe und Juillard[3]).

Tetrahydroanthracen, $C_{14}H_{14}$, wird als Hauptprodukt erhalten,
Wasserstoff, welcher mit Anthracendampf beladen ist, über mole-
es Nickel bei 250° geleitet wird (Godchot[4]). Es kristallisiert aus
ıol in Blättchen, die bei 89° schmelzen und siedet bei 309 bis 313°.
Lösungen, welche schön blau fluoreszieren, werden von Pikrin-

[1]) Compt. rend. **140**, 250 (1905). — [2]) Ann. Chem. Pharm., Suppl. **7**, 273
. — [3]) Ibid. **242**, 256 (1887). — [4]) Compt. rend. **139**, 604 (1904).

(6 g) während einer Stunde dargestellt (Lieberma
Dihydroanthracen kristallisiert aus Weingeist in gr
Tafeln oder weißen Nadeln, die bei 108,5° schmelzen
und in Nadeln sublimieren. Seine Lösungen zeigen
Von Chromsäure wird es zu Anthrachinon oxydiert.
Additionsprodukt liefert, sondern Dibromanthracen erz
anthracen die Konstitution .

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4.$$

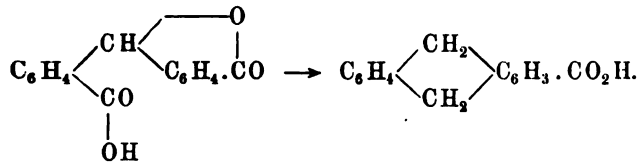
Konzentrierte Schwefelsäure führt es in Anthrac
entsteht letzteres beim Erhitzen von Dihydroanthr
Rotglut.

Substitutionsprodukte des Dihydroanthracens sind
chlorid, $C_{14}H_{10}Cl_2$, und Anthracenbromid, $C_{14}H_1$
Einleiten von Chlor bzw. Brom in die Lösung von Anth
kohlenstoff bei 0° entstehen (Perkin[4]). Sie sind fest,
und zerfallen leicht in Chlor- bzw. Bromanthracen
Bromwasserstoff.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht
anthracen das sogenannte Nitrit, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{——}\\C(NO_2)_2\text{—}\end{matrix}$
125° unter Zersetzung schmilzt[5]).

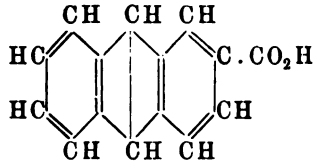
Hydroderivate der Anthracencarbon

Dihydroanthracen-α-carbonsäure, $C_{14}H_{11}$



Sie kristallisiert aus Alkohol in gelben, bei 209° schmelzenden adeln und liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Anthrahinon-α-carbonsäure.

Wie Börnstein[1]) gezeigt hat, geht die β-Anthracencarbonsäure



rch Einwirkung von Natriumamalgam sowie von Jodwasserstoffsäure d rotem Phosphor leicht in hydrierte Derivate über, unter denen gende drei rein erhalten werden.

Hexahydroanthracen-β-carbonsäure, $C_{14}H_{15}.CO_2H$, entht, neben anderen Hydroderivaten, von denen es durch Umkristallirren aus verdünntem Alkohol getrennt werden kann, beim Erhitzen r Anthracencarbonsäure mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) und osphor auf 220 bis 230°. Sie kristallisiert aus Benzol, Schwefelkohlenoff oder Chloroform in feinen Nadeln, aus Alkohol in warzigen Aggreten, die bei 232° schmelzen und in Lösung eine geringe, blaue uoreszenz zeigen.

Tetrahydroanthracen-β-carbonsäure, $C_{14}H_{13}.CO_2H$, wird i der Einwirkung von Natriumamalgam und Essigsäure auf die alkolische Lösung der β-Anthracencarbonsäure erhalten. Sie ist leichter slich als die nebenbei entstehende, unten beschriebene Dihydrosäure id schmilzt bei 164 bis 165°.

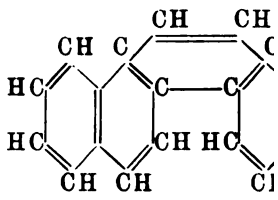
Dihydroanthracen-β-carbonsäure, $C_{14}H_{11}.CO_2H$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in sternförmig gruppierten Blättchen, die bei 203° schmelzen und in Lösung schwach blau fluoreszieren.

h) Hydroderivate des Picens.

Vom Picen, $C_{22}H_{14}$, welchem nach den neueren Untersuchungen[2]) e Konstitution

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2612 (1883). — [2]) Vgl. Hirn, ibid. 2, 3341 (1899).



beigelegt wird, sind die beiden folgende worden, welche durch 12 bis 16 stündiges mit Jodwasserstoffsäure (5 bis 6 Tle. vom Phosphor (1,25 Tle.) auf 250 bis 260 (Liebermann und Spiegel[1]).

Perhydropicen, $C_{22}H_{36}$, das Haupt kristallinisch und bildet, aus Alkohol umkr bei 175° schmelzen und oberhalb 360° s schließt es sich den anderen Perhydrüren kohlenwasserstoffe an. Über Zinkstaub d Picen über.

Eikosihydropicen, $C_{22}H_{34}$, is halb 360°.

2. Sesquiterpene, Diterpene u

In den ätherischen Ölen ist eine An Kohlenwasserstoffen beinahe ebenso reichli welche die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$, C_{20} sitzen. Wie die Terpene, $C_{10}H_{16}$, sind terpene, Diterpene, Tri- und Tetrate wasserstoffe als Polymerisationsprodukte der C_5H_8, anzusehen (Wallach[2]). Während Terpene insoweit als abgeschlossen zu bet tution meistens festgestellt und zum Teil geführt ist, liegen die Verhältnisse bei der Di- und Polyterpenen wegen ihres mehr ungünstiger. Sogar für die Glieder der ein terpene, ist die Aufklärung der Konstituti Wallach seine ersten Versuche über diese weiter vorgeschritten. Durch Feststellung Halogenwasserstoff, Wasserstoff usw. kon über die Anzahl der in ihrem Molekül v gewonnen werden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 238, 78 (1887). –

a) Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$.

Man unterscheidet nach Wallach[1]) zwei Reihen von Sesquiterpenen, je nachdem diese zwei Moleküle oder ein Molekül Halogenwasserstoff aufzunehmen vermögen. Da ein Kohlenwasserstoff der homologen Reihe C_nH_{2n-6}, welcher durch Addition von zwei Molen Chlorwasserstoff gesättigt wird, offenbar nur eine weitere Ringbindung enthält, so ist in den Sesquiterpenen dieser Klasse ein bicyklisches System vorhanden. Ein Kohlenwasserstoff derselben Reihe, der von nur einem Mol Halogenwasserstoff abgesättigt wird, muß dagegen einen dreigliedrigen Kohlenstoffring enthalten. Es lassen sich demgemäß die Sesquiterpene in zwei Klassen, nämlich in dicyklische und tricyklische Verbindungen, einteilen; außerdem sind einzelne Sesquiterpene bekannt, welche in dieser Beziehung nur wenig untersucht sind. Die erstere Klasse hätte eigentlich ihren Platz im dritten Abschnitt unter der alicyklischen Verbindung mit zwei Ringkernen gehabt. Aus systematischem Grunde werden sie aber hier zusammen mit ihren übrigen Isomeren behandelt.

Die Sesquiterpene sieden im allgemeinen zwischen 250 und 280° und besitzen ein spezifisches Gewicht, welches 0,90 übersteigt. Sie sind meistens schwach gelblich gefärbt; viele zeigen wegen Beimengung von sauerstoffhaltigen Verbindungen nicht selten eine grüne bis blaue Färbung, welche besonders dann häufig zu beobachten ist, wenn sie durch Wasserabspaltung von den entsprechenden Terpenalkoholen gewonnen sind. Die Sesquiterpene verharzen ebenso leicht wie die Terpene, sind dickflüssiger als diese und in Alkohol schwer löslich. Sie kommen häufig in der Natur zusammen mit den Sesquiterpenalkoholen vor, welche die Zusammensetzung $C_{15}H_{25}\cdot OH$ besitzen. Mehrere Sesquiterpene (z. B. Cloven) sind nur auf künstlichem Wege, durch Wasserabspaltung aus den letzteren, dargestellt worden. Vereinzelt (z. B. beim Caryophyllen) ist es im Gegenteil gelungen, den Kohlenwasserstoff durch Erhitzen mit Eisessig und verdünnter Schwefelsäure zu einem Alkohol zu hydratisieren.

Die Sesquiterpene addieren, außer Halogenwasserstoffen, auch Halogene, Nitrosylchlorid sowie die Elemente des Stickstofftrioxyds bzw. -tetroxyds, unter Bildung von Nitrosochloriden, die hier wie bei den Terpenen dimolekular auftreten, von Nitrositen, Nitrosaten usw.

Außer den eigentlichen Sesquiterpenen scheinen auch „olefinische" Sesquiterpene in der Natur vorzukommen, die ein niedrigeres spezifisches Gewicht besitzen und niedriger sieden. Ein derartiger, bei etwa 255° siedender Kohlenwasserstoff (Dichte 0,873) ist von Semmler[2]) in der Eberwurzel (von *Carlina acaulis*) aufgefunden worden. Auch die Thujaöle enthalten Fraktionen vom Siedepunkte der Sesqui-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **271**, 285 (1892). — [2]) Chem. Ztg. **13**, 1158 (1889).

... auffallend niedrigen Siedepunkt aus ... Nach Schreiner und Kremers[2]) soll jedoch ... monocyklisch gebaut sein, die der Thujaöle ... besitzen.

... haben sich die zuletzt genannten Forscher sowie ... der Sesquiterpene eingehender beschäftigt.

beigel... wor... mit ... Ph... (I ... l. ...

1. Bicyklische Sesquiterpene.

... $C_{15}H_{24}$, wurde von Wallach[3]) ein ungemein verbreitetes, ..., von Soubeiran und Capitaine[4]) entdecktes Sesqui... welches im Kadeöl (*Oleum cadinum*), ferner im Fichten... Lärchenkieferöl, deutschem und schwedischem Kiefernadelöl, ...rinusöl, Sadebaumöl, Cedernholzöl, Cubebenöl, Betelöl, ..., Paracotorindenöl, Asa foetida-, Galbanum- und Weihrauchöl, ..., Goldrutenöl, Patschuliöl, Pfefferminzöl, Ylang-Ylang- ...angusturarindenöl vorkommt[5]). Es wurde von Wallach[3]) näher ...

...adinen kommt, soweit bekannt, in der Natur nur linksdrehend ... Es wird leicht aus den bei 260 bis 280° siedenden Anteilen von ... *cadinum* in reinem Zustande erhalten. Diese Fraktion wird mit ... doppelten Menge Äther verdünnt, und Chlorwasserstoff eingeleitet. ... nach Abdestillieren bzw. Verdunsten des Äthers abgeschiedenen ... aus Essigester umkristallisierten Dihydrochlorid, $C_{15}H_{26}Cl_2$ ... Schmelzpunkt 117 bis 118°), wird dann Chlorwasserstoff durch Kochen ... Anilin oder Natriumacetat und Eisessig entzogen (Wallach[6]).

Reines Cadinen siedet bei 274 bis 275° und besitzt das spez. Gew. 0,918 bei 20°; $[\alpha]_D = -98{,}56°$. Für den Kohlenwasserstoff hat Kanonnikow[7]) eine Strukturformel aufgestellt, welche aber bis jetzt ohne experimentelle Stütze dasteht.

Außer dem oben genannten Dihydrochlorid bildet Cadinen ein Dihydrobromid, $C_{10}H_{26}Br_2$, und ein Dihydrojodid, welche bei 124 bis 125° bzw. 105 bis 106° schmelzen. Wie in der Terpenreihe zeigen die Schmelzpunkte bei diesen Verbindungen von den Hydrochloriden an zu den Hydrojodiden hin abnehmende Werte.

Beim Erhitzen des Dihydrochlorids mit starker Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,96) 15 Stunden lang auf 180 bis 200° werden dem Cadinen vier Atome Wasserstoff hinzuaddiert, unter Bildung von Perhydro-

---

[1]) Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle (Berlin 1899) S. 182. — [2]) Chem. Centralbl. **1901**, II, 1226. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **238** 78 (1887); **271**, 297 (1892); **279**, 391 (1894). — [4]) Ibid. **34**, 323 (1840). — [5]) Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle (Berlin 1899), S. 183 — [6]) Ann. Chem. Pharm. **252**, 150 (1889); **271**, 297 (1892). — [7]) Journ d. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 573 (1899); Chem. Centralbl. **1899**, II, 860.

cadinen, $C_{15}H_{28}$, einem gesättigten Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 257 bis 260° und spez. Gewicht 0,872 bei 18° (Wallach und Walker[1]).

Schreiner und Kremers[2]) haben außerdem nach den gewöhnlichen Methoden folgende Verbindungen dargestellt: das Nitrosochlorid, ein bei 93 bis 94° schmelzendes weißes Kristallpulver, und das Nitrosat von dem Schmelzpunkt 105 bis 110°.

Caryophyllen, $C_{15}H_{24}$, welches von Wallach und Walker durch Überführung in den unten erwähnten Caryophyllenalkohol als selbständiges Sesquiterpen charakterisiert wurde, kommt im Nelken- und Nelkenstielöl, im Copaivabalsamöl, sowie im Öle von *Canella alba* vor. Es wurde, außer seitens der genannten Forscher, von Schreiner und Kremers[3]) genauer untersucht, denen es gelang, kristallisierte Additionsprodukte des Kohlenwasserstoffs zu erhalten und durch Darstellung eines gut charakterisierten Dihydrochlorids zu zeigen, daß derselbe zwei Doppelbindungen enthält.

Caryophyllen ist nicht in reiner Form isoliert und seine physikalischen Konstanten daher nicht genau festgestellt worden. Der Siedepunkt liegt bei 258 bis 259° unter gewöhnlichem Druck, bei 136 bis 137° unter 20 mm Druck, das spezifische Gewicht beträgt 0,9034 bei 20° und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -8{,}89$.

Das Dihydrochlorid, $C_{15}H_{26}Cl_2$, wird erhalten, wenn das von Wallach und Walker durch Sättigen von Caryophyllen mit Chlorwasserstoff erhaltene flüssige Hydrochlorid mit Alkohol abgekühlt wird, und schmilzt bei 69 bis 70°. Beim Kochen mit Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat entsteht ein Sesquiterpen, welches wahrscheinlich mit Cloven identisch ist und folgende Konstanten zeigt: $D^{20} = 0{,}9191$; $[\alpha]_D = -35{,}39$ (Schreiner und Kremers).

Außerdem sind von den oben genannten Forschern folgende additionelle Derivate des Caryophyllens dargestellt:

Das Nitrosochlorid, $(C_{15}H_{24}NOCl)_2$, ist bimolekular und zeigt den Schmelzpunkt 158°. Es gibt mit Benzylamin zwei Nitrolamine, von denen das α-Caryophyllennitrolbenzylamin bei 167°, das β-Caryophyllennitrolbenzylamin bei 128° schmilzt.

Das Nitrosit, $C_{15}H_{24}N_2O_3$, bildet blaue, bei 113° schmelzende Nadeln; $[\alpha] = +103°$. Beim Belichten seiner alkoholischen Lösung entsteht das nur noch schwach rechtsdrehende α-Nitrosit vom Schmelzpunkt 113 bis 114°. Wird die benzolische Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wird das bei 146 bis 148° schmelzende farblose β-Nitrosit gewonnen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **271**, 295 (1892). — [2]) Chem. Centralbl. **1899**, II, 1119. — [3]) Ibid. **1899**, II, 943, 1119; **1902**, I, 41; vgl. Dieselben und James, ibid. **1899**, I, 108.

Das Nitrosat, $C_{15}H_{24}N_2O_4$, schmilzt bei 148 bis 149° und gibt mit Benzylamin das oben genannte β-Caryophyllennitrolbenzylamin.

Der Caryophyllenalkohol, $C_{15}H_{25}.OH$, wurde von Wallach und Walker durch Erwärmen des bei 250 bis 260° siedenden Anteiles des Nelkenöles mit Eisessig und verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es siedet ohne jede Zersetzung bei 287 bis 289°, ist fast geruchlos und schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 96°. Das Hydroxyl befindet sich in dem Alkohol in besonders fester Bindung. Erst beim Erhitzen desselben mit Phosphorpentoxyd auf nahezu den Siedepunkt wird Wasser abgespaltet. Der entstehende Kohlenwasserstoff stellt aber nicht Caryophyllen sondern Cloven (s. unten) dar. Der Alkohol entsteht demnach aus dem Caryophyllen unter Umlagerung. Bei der Einwirkung von Phosphorhaloiden auf ersteren werden die entsprechenden Haloidäther gebildet. Das Chlorid, $C_{15}H_{25}Cl$, siedet bei 293 bis 294° und schmilzt bei 63°, das Bromid, $C_{15}H_{25}Br$, und das Jodid, $C_{15}H_{25}J$, zeigen die Schmelzpunkte 61 bis 62 bzw. 61°.

Das Nitrat des Caryophyllenalkohols, $C_{15}H_{25}.O.NO_2$, schmilzt bei 96°; das Acetat, $C_{15}H_{25}.O.C_2H_3O$, aus dem obigen Jodid mit Natriumacetat erhalten, ist zum Teil fest und kann aus Methylalkohol umkristallisiert werden; das Phenylurethan, $C_{15}H_{25}.O.CO.NHC_6H_5$, schmilzt bei 136 bis 137° (Wallach und Tuttle[1]).

Zingiberen, $C_{15}H_{24}$, wurde von v. Soden und Rojahn[2]) in dem Ingweröle entdeckt und durch Verseifen der unter 8 bis 10 mm Druck bei 120 bis 125° übergehenden Anteile mit alkoholischem Kali und erneutes Fraktionieren im Vakuum isoliert. Der Körper, welcher später von Schreiner und Kremers[3]) näher untersucht wurde, siedet unter gewöhnlichem Druck bei 269 bis 270°, unter 32 mm Druck bei 160 bis 161°, hat bei 20° das spez. Gew. 0,8731 sowie ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -73{,}38°$. Die letztgenannten Forscher haben ferner folgende kristallinische Derivate desselben nach den gewöhnlichen Methoden dargestellt:

Zingiberennitrosochlorid, weißes Pulver, vom Schmelzpunkt 96 bis 97° unter Zersetzung.

Zingiberennitrosit, $C_{15}H_{24}N_2O_3$, feine Nadeln; Schmelzpunkt 97 bis 98°.

Zingiberennitrosat, $C_{15}H_{24}N_2O_4$, gelbliches Pulver; Schmelzpunkt 86 bis 88° unter Zersetzung.

Zingiberendihydrochlorid, $C_{15}H_{26}Cl_2$, scheidet sich nach 1 bis 2 Tagen aus der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von Zingiberen in dem gleichen Volumen Eisessig ab, und kristallisiert aus heißem Alkohol in feinen Nadeln, die bei 168 bis 169° schmelzen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **279**, 391 (1894). — [2]) Chem. Centralbl. **1900**, II, 97. — [3]) Ibid. **1901**, II, 1226; **1902**, I, 41.

Humulen, $C_{15}H_{24}$, wurde von Chapman[1]) aus dem Hopfenöl isoliert und später von Fichter und Katz[2]) in einer rechtsdrehenden Modifikation in dem Pappelknospenöl aufgefunden. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 263 bis 266° und besitzt das spez. Gew. $D_{15}^{15} = 0{,}9001$. Mit Brom entsteht ein öliges Tetrabromid, mit Chlorwasserstoff verbindet es sich zu einem ebenfalls öligen Dihydrochlorid. Dagegen sind folgende, unter Affizierung nur einer Äthylenbindung entstehenden Derivate fest und kristallisiert.

Das Nitrosochlorid, $C_{15}H_{24}NOCl$, ist ein kristallinisches Pulver, das sich bei 164° zersetzt. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Humulen entsteht zuerst ein blaues, bei 127° schmelzendes Nitrit, $C_{15}H_{24}N_2O_3$, welches beim Umkristallisieren farblos wird und dann bei 172° schmilzt. Das Nitrosat, $C_{15}H_{24}N_2O_4$, zeigt den Schmelzpunkt 162 bis 163°.

Als Galipen, $C_{15}H_{24}$, bezeichneten Beckurts und Tröger[3]) drei aus den inaktiven, höher siedenden Anteilen des ätherischen Öles der Angosturarinde durch Wasserabspaltung erhaltenen Sesquiterpene. Dieses Öl enthält neben Pinen, Cadinen (S. 1122) und inaktivem Galipen hauptsächlich das Galipol, einen inaktiven, öligen Sesquiterpenalkohol der Zusammensetzung $C_{15}H_{25}.OH$, welcher bei 264 bis 265° siedet und das spez. Gew. 0,9270 bei 20° zeigt. Das Galipol scheint der eigentliche Träger des aromatischen Geruches bei dem Angosturaöl zu sein.

Inaktives Galipen, aus dem inaktiven Bestandteile des Rohöles mittels Phosphorpentoxyd abgeschieden, stellt eine bläulichgrüne Flüssigkeit vom Siedep. 255 bis 260° und dem spez. Gew. 0,912 bei 19° dar. Die Verbindung mit Bromwasserstoff ist ölig.

d-Galipen entsteht durch Erhitzen des Galipols (s. o.) oder der bei 250 bis 280° siedenden Fraktion des Angosturaöles mit Essigsäureanhydrid auf 170° als hellgelbes Öl. Es siedet bei 258 bis 259°; spez. Gew. 0,9110 bei 20°; α_D im 10 cm-Rohr $= +18°$. Der Kohlenwasserstoff verbindet sich mit zwei Molen Chlor- und Bromwasserstoff.

l-Galipen entsteht dagegen in Form seines bei 123° schmelzenden Hydrobromids, wenn das Rohöl mit Eisessig-Bromwasserstoff behandelt wird. Beim Kochen des Hydrobromids wird l-Galipen vom Siedep. 265° freigemacht. Das Hydrochlorid schmilzt bei 114°.

Über zwei weitere, zu dieser Klasse gehörigen Sesquiterpene, α- und β-Santalen, vgl. S. 1128 und 1129.

2. Tricyklische Sesquiterpene.

Cloven, $C_{15}H_{24}$, kommt nicht in der Natur vor, sondern ist, wie bereits oben erwähnt, von Wallach und Walker[4]) durch Wasser-

[1]) Journ. Chem. Soc. **67**, 54, 780 (1895); Chem. Centralbl. **1898**, II, 360. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3183 (1899). — [3]) Arch. Pharm. **235**, 188, 526, 634 (1897); **236**, 392, 491 (1898). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **271**, 294, 298 (1892).

abspaltung von Caryophyllenalkohol vermittelst Phosphorpentoxyd dargestellt worden. Es entsteht vermutlich auch durch Erhitzen von Caryophyllendihydrochlorid mit Natriumacetat und Eisessig[1]) (vgl. S. 1123). Der Siedepunkt liegt bei 261 bis 263°, das spezifische Gewicht beträgt 0,930 bei 18°. Dem Brechungsvermögen nach enthält Cloven eine Äthylenbindung. Bei der Hydratation mit verdünnter Schwefelsäure und Eisessig wird Caryophyllenalkohol nicht zurückgebildet.

Außer Cloven sind keine anderen Sesquiterpene sicher bekannt, welche nur ein Mol Halogenwasserstoff aufzunehmen vermögen.

3. Einzelne weniger untersuchte Sesquiterpene.

Unter dieser Rubrik mögen noch einige Sesquiterpene, deren Sättigungsgrad nicht festgestellt ist, sowie die ihnen entsprechenden Sesquiterpenalkohole kurze Erwähnung finden.

Cedren, $C_{15}H_{24}$, wurde von Walker[2]) in dem durch Destillation des Holzes von *Juniperus virginiana* mit Wasserdampf erhaltenen Cedernöl entdeckt, und wird daraus entweder durch direkte Destillation oder durch Wasserabspaltung aus dem entsprechenden Sesquiterpenalkohol, dem

Cederncampher oder Cedrol, $C_{15}H_{25}.OH$, mittels Phosphorpentoxyd oder Ameisensäure erhalten. Letzteres siedet unter gewöhnlichem Druck bei 282°, unter 8 mm Druck bei 149 bis 155° und kristallisiert aus Methylalkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 84° (Rousset[3]). Cedrol ist ein tertiärer Alkohol, da es sowohl beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid Wasser abspaltet, wie auch bei der Oxydation mit Chromsäure ein Sesquiterpen (Siedep. 115 bis 117° unter 6,5 mm Druck) liefert. Mit Essigsäureanhydrid wird es doch bei 100° teilweise in einen Essigsäureester, $C_{15}H_{25}.O.C_2H_3O$, eine zähe bei 157 bis 160° (Druck 8 mm) siedende Flüssigkeit, verwandelt.

Cedren siedet bei 262 bis 263°, unter 10 mm Druck bei 131 bis 132° und ist linksdrehend. Es wird von Chromsäuregemisch zu einer Säure, $C_{12}H_{18}O_3$, von Chromsäure in Eisessig zu dem

Cedron, $C_{15}H_{24}O$, oxydiert, ein bei 147 bis 151° unter 75 mm Druck siedendes Keton, welches ein Oxim, $C_{15}H_{24}:NOH$, vom Siedepunkt 175 bis 180° (Druck 8 mm) liefert. Es enthält die Gruppe $-CO.CH_3$, weil es mit Natriumhypobromit Jodoform abscheidet. Bei der Reduktion seiner feucht-ätherischen Lösung mit Natrium entsteht ein Alkohol, das

Isocedrol, $C_{15}H_{25}.OH$, welches mit Cedrol nicht identisch ist und unter einem Druck von 7 mm bei 148 bis 151° siedet (Rousset).

---

[1]) Schreiner u. Kremers, Chem. Centralbl. **1902**, I, 41. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 39, 247 (1841); **48**, 35 (1843); vgl. Bericht von Schimmel u. Co., Oktober 1897, S. 12, Anm. — [3]) Bull. soc. chim. (3) **17**, 486 (1897).

Cubeben, $C_{15}H_{24}$, entsteht beim längeren Stehen des Cubebenalkohols (s. unten) über Schwefelsäure oder Erhitzen desselben auf 200 bis 205°. Es siedet bei 255 bis 260°[1]).

Cubebenalkohol oder Cubebencampher, $C_{15}H_{25}.OH$, kommt neben Terpenen, Cadinen und einem nicht untersuchten Sesquiterpen in dem Cubebenöl vor, welches durch Destillation von den alten Früchten (Cubeben) der *Piper cubeba* erhalten worden ist, wogegen frische Cubeben von dem Alkohol frei sind. Er ist linksdrehend und bildet rhombische Kristalle, die bei 70° schmelzen[2]).

Patschulen, $C_{15}H_{24}$, wurde zuerst von Montgolfier[3]) durch Behandlung des Patschulicamphers mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung desselben erhalten. Später stellten es Wallach und Tuttle[4]) durch Erhitzen des Patschulicamphers mit saurem, schwefelsaurem Kalium auf 180° dar. Es riecht cedernartig, siedet bei 254 bis 256° und zeigt bei 23° das spez. Gew. 0,939; $[\alpha]_D = -42{,}1$.

Patschulialkohol, $C_{15}H_{25}.OH$, welcher früher Patschulicampher genannt wurde, kommt in dem Patschuliöl vor, welches durch Destillation der Blätter und jungen Spitzen von *Pogostemon patchouli* mit Wasser gewonnen wird, einer *Labiatae*, welche in Indien wächst. Beim längeren Stehen scheidet es den Alkohol in festem Zustande ab. Derselbe wurde zuerst von Gal[5]) untersucht, welcher ihm die Zusammensetzung $C_{15}H_{28}O$ beilegte, die von Montgolfier[6]) in die auch später als richtig erkannte Formel $C_{15}H_{26}O$ abgeändert wurde. Wallach und Tuttle[7]) untersuchten ihn dann näher.

Patschulialkohol kristallisiert in hexagonalen, bei 56° schmelzenden Prismen, siedet bei 296° und ist stark linksdrehend. Die durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren entstehenden Haloidäther sind sehr unbeständig und zerfallen leicht unter Bildung von Patschulen.

Nach einer späteren Untersuchung von v. Soden und Rojahn[8]) enthält das Patschuliöl, außer dem Patschulialkohol, wahrscheinlich noch einen zweiten Sesquiterpenalkohol und zwei Sesquiterpene. Das eine siedet bei 264 bis 265° ($D = 0{,}9335$; $[\alpha]_D = -58°45'$) und gibt ein flüssiges Hydrochlorid. Es gleicht am meisten dem Cedren, ist aber damit nicht identisch. Das zweite Sesquiterpen zeigt den Siedepunkt 273 bis 274° und das spez. Gew. 0,930 bei 15°; $\alpha_D = -0°45'$. Das Hydrochlorid ist ebenfalls flüssig.

---

[1]) Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 189 (1877). — [2]) Müller, Ann. Chem. Pharm. **2**, 90 (1832); Blanchet und Sell, ibid. **6**, 294 (1833); Winkler, ibid. **8**, 203 (1833); Schmidt, Arch. Pharm. **191**, 23 (1870); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 188 (1877); Schaer und Wyss, Arch. Pharm. **206**, 316 (1875). — [3]) Compt. rend. **84**, 88 (1877). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **279**, 394 (1894). — [5]) Ibid. **150**, 374 (1869). — [6]) Compt. rend. **84**, 88 (1877). — [7]) Ann. Chem. Pharm. **279**, 394 (1894). — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3353 (1904).

Leden, $C_{15}H_{24}$, entsteht aus dem Ledumalkohol (s. u.) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (Rizza[1]), sowie durch Erwärmen mit Schwefelsäure von 50 Proz. (Hjelt[2]). Es siedet bei 255°, besitzt einen charakteristischen Geruch und färbt sich an der Luft bald blau.

Der Ledumcampher oder Ledumalkohol, $C_{15}H_{25}.OH$, kommt, neben einem nicht untersuchten Sesquiterpen, in dem ätherischen Öle des Sumpfporses (*Ledum palustre*) vor und wurde gleichzeitig von Rizza[3]) sowie Hjelt und Collan[4]) daraus in reinem Zustande abgeschieden. Er kristallisiert aus Alkohol in langen, bei 104 bis 105° schmelzenden, schwach riechenden Nadeln, siedet bei 282 bis 283° und ist ein starkes, auf das zentrale Nervensystem wirkendes Gift. Mit Phosphorpentachlorid entsteht ein flüssiges Chlorid, $C_{15}H_{25}Cl$. Gegen Kaliumpermanganat ist der Ledumalkohol indifferent; seinem Verhalten nach ist er ein tertiärer Alkohol.

Santalen, $C_{15}H_{24}$, entsteht beim Behandeln von Santalol, $C_{15}H_{24}OH$, einem bei 310° siedenden Sesquiterpenalkohol, mit Phosphorpentoxyd, als ölige Flüssigkeit, welche bei 260° siedet.

Santalol kommt zusammen mit dem Santalal, $C_{15}H_{24}O$, in dem Sandelholzöl vor, welches vom weißen Sandelholz (*Lignum Santali album*) gewonnen wird. Santalal, welches in größerer Menge vorhanden ist, siedet nicht ganz unzersetzt bei 301 bis 306° und hat bei 15° das spez. Gew. 0,9793; $[\alpha]_D = -14° 42'$. Es wird von Phosphorpentoxyd in Wasser und den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ gespalten, welcher bei 245° siedet (Chapoteaut[5]).

Dieser Kohlenwasserstoff und das Santalal würden also eine wasserstoffärmeren Reihe als die Sesquiterpene bzw. Sesquiterpenalkohol angehören.

Die Resultate der Untersuchung von Chapoteaut sind mit einiger Vorsicht aufzunehmen, da dieser Forscher wahrscheinlich mit einem verfälschten Öl arbeitete, wie aus dem niedrigen spezifischen Gewicht (0,945) des Öles hervorgeht. In der Tat sind andere Forscher in der letzten Zeit zu anderen Resultaten gelangt. Beim Verseifen des ostindischen Sandelholzöles und Fraktionieren des ungelösten isoliert Guerbet[6]) folgende zwei Sesquiterpene, die sich mit Chlorwasserstoff zu öligen Dihydrochloriden, $C_{15}H_{26}Cl_2$, vereinigen und mit Essigsäure bei 180 bis 190° zu Santalenacetaten, $C_{15}H_{24}.O.C_2H_3O$, zusammentreten:

α-Santalen, $C_{15}H_{24}$, vom Siedep. 253 bis 254°, $D^0 = 0.9134$ und $[\alpha]_D = -13,98$, bildet ein bei 122° schmelzendes Nitrosochlorid

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **19**, 318 (1887). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 3087 (1895); vgl. Iwanow, Jahresber. **1876**, 909; Tropp, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 542 (1875). — [3]) Loc. cit. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2500 (1882). — [5]) Bull. soc. chim. [2] **37**, 303 (1882). — [6]) Compt. rend. **130**, 417, 1324 (1900); Bull. soc. chim. [3] **23**, 217 (1900); vgl. Chapman und Burgess, Chem. Centralbl. **1896**, II, 668.

welches mit Piperidin das α-Santalennitrolpiperidid, $C_{15}H_{24}(NO)NC_5H_{10}$) vom Schmelzp. 108 bis 109° liefert.

β-Santalen, $C_{15}H_{24}$, vom Siedep. 263 bis 264°, $D^0 = 0{,}9139$ und $[\alpha]_D = -28{,}55$, erzeugt dagegen zwei Nitrosochloride, die durch Umkristallisieren aus 95 proz. Alkohol getrennt werden können und mit Piperidin die folgenden β-Santalennitrolpiperidide liefern.

Das schwerer lösliche β-Nitrosochlorid schmilzt bei 152°, das zugehörige Nitrolpiperidid bei 101°.

Das in Alkohol leichter lösliche β-Nitrosochlorid zeigt den Schmelzp. 106°, das zugehörige Nitrolpiperidid den Schmelzp. 104 bis 105°.

Aus dem Verseifungsrückstand des Sandelholzöles ließ sich durch Wasserdampfdestillation die feste, kristallisierte, bei 157° schmelzende und unter 28 mm Druck bei 183° siedende Teresantalsäure, $C_{10}H_{14}O_2$, sowie die nicht flüchtige, ölige Santalsäure, $C_{15}H_{24}O_2$, gewinnen. Letztere siedet bei 210 bis 220° (Druck 20 mm) und läßt sich aus ihren alkalischen Lösungen durch Kohlendioxyd ausfällen. Sie entsteht auch durch Oxydation des Aldehydes Santalal, $C_{15}H_{24}O$, welches in dem ostindischen Öl vorkommt und, vermittelst seines Semicarbazons (Schmelzp. 212°) isoliert, bei 180° unter 40 mm Druck siedet (Guerbet).

Sowohl Guerbet wie v. Soden[1]) fanden, daß die über 300° siedenden Anteile (vornehmlich die Fraktion 303 bis 306°) sich durch Fraktionieren und Überführung in die sauren Phtalsäureester in zwei Sesquiterpenalkohole trennen lassen, die α- und β-Santalol genannt worden sind. Über ihre Zusammensetzung herrscht insoweit Unsicherheit, als ihnen Guerbet die Formel $C_{15}H_{25}.OH$ beilegte, wogegen v. Soden für die Formel $C_{15}H_{23}.OH$ eingetreten ist.

Das α-Santalol siedet nach Guerbet bei 300 bis 301° (unter 13 mm Druck bei 162 bis 163°); $D_0^0 = 0{,}9854$. β-Santatol zeigt den Siedep. 308 bis 310° (unter 14 mm Druck 170 bis 171°); $D_0^0 = 0{,}9868$. Durch Kaliumbisulfat bzw. Phosphorpentoxyd wird aus den Alkoholen Wasser abgespaltet, unter Bildung zweier neuer Sesquiterpene, von denen das aus α-Santalol entstehende α-Isosantalen, $C_{15}H_{24}$, bei 255 bis 256°, das β-Santalen, welches von β-Santalol erhältlich ist, bei 259 bis 260° siedet. α_D wurde für die beiden Kohlenwasserstoffe zu + 0,2° bzw. + 6,1° gefunden (Guerbet).

In dem westindischen Sandelholzöl (aus *Amyris balsamifera*) fand v. Soden[2]) zwei Sesquiterpenalkohole, welche in den um 300° siedenden Anteilen vorkommen.

Das höher siedende und in größerer Menge vorhandene sogenannte Amyrol hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{25}.OH$. Es siedet bei 299°, ist sehr dickflüssig, besitzt die Dichte etwa 0,987 bei 15° und eine

---

[1]) v. Soden und Müller, Chem. Centralbl. 1899, I, 1082; v. Soden und Göcke, ibid 1900, II, 478. — [2]) Ibid. 1900, I, 858; v. Soden und Rojahn, ibid. 1900, II, 1274; vgl. Dulière, ibid. 1898, II, 136.

Drehung von etwa + 36°. Der zweite voraussichtlich vorhandene Alkohol siedet niedriger, scheint nach der Formel $C_{15}H_{23}.OH$ zusammengesetzt und optisch inaktiv zu sein. Außerdem enthält das westindische Sandelholzöl in kleiner Menge eine indifferente, bei 117° schmelzende, kristallisierte Substanz, welche Amyrolin, $C_{14}H_{12}O_3$, genannt wurde und anscheinend ein aromatischer laktonartiger Körper ist.

In dem ätherischen Birkenknospenöl kommt nach v. Soden und Elze[1]) ein Sesquiterpenalkohol vor, welcher Betulol genannt wurde und wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{15}H_{23}.OH$ besitzt. Aus der hauptsächlich bei 265 bis 295° siedenden Fraktion des Öles vermittelst des sauren Phtalsäureesters gereinigt, bildet Betulol ein außerordentlich dickflüssiges, schwach nach Weihrauch riechendes Öl, welches bei 284 bis 288° (Druck 743 mm) unter teilweiser Zersetzung siedet (unter 4 mm Druck liegt der Siedepunkt bei 138 bis 140°). Die Dichte beträgt bei 15° 0,975, die optische Drehung — 35°. Mit Essigsäureanhydrid läßt es sich zu dem Betulolacetat, $C_{15}H_{23}.O.CO.CH_3$, verestern, das unter 4 mm Druck bei 142 bis 144° siedet; $D = 0{,}986$ bei 15°.

Guajin, $C_{15}H_{24}$, welches bei 124 bis 128° unter 13 mm Druck siedet und das spez. Gew. 0,910 bei 20° besitzt, entsteht durch Behandlung von Guajol, $C_{15}H_{25}.OH$, mit Phosphorpentoxyd[2]). Letzteres wird durch Wasserdampfdestillation von Guajac- oder Champacaholz gewonnen. Der Alkohol ist kristallinisch, schmilzt bei 91° und siedet bei 280°.

b) Diterpene, $C_{20}H_{32}$.

Diterpene kommen vielfach in vegetabilischen Harzen und Balsamen vor, sind aber wenig untersucht und wegen ihrer physikalischen Beschaffenheit schwer zu charakterisieren. Sie stellen zähflüssige Öle dar, welche meistens oberhalb 300° sieden, sind ungesättigt und geben überhaupt nur schwierig kristallisierte Additionsprodukte. Unter denselben seien folgende erwähnt.

Copaiven, $C_{20}H_{32}$, kommt in dem Copaivabalsam vor, welcher durch Verletzen der in dem Gebiete des Amazonas und seiner Nebenflüsse bis nördlich nach Guyana, Venezuela und Columbia einheimischen *Copaifera*arten herausfließt.

Die einzigen näher untersuchten Bestandteile des Öles sind die Sesquiterpene Caryophyllen und Cadinen sowie ein Sesquiterpenalkohol[3]). Blanchet[4]) sowie Souberain und Capitaine[5]) erhielten durch Ein-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1636 (1905). — [2]) Wallach u. Tuttle, Ann. Chem. Pharm. **279**, 395 (1894). — [3]) Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle (Berlin 1899), S. 583; vgl. van Itallie u. Nieuwland, Chem. Centralbl. **1904**, II, 1223. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **7**, 156 (1833). — [5]) Ibid. **34**, 321 (1840).

en von Chlorwasserstoff in Copaivaöl ein festes Hydrochlorid, $_{20}H_{16}.2HCl)_x$, woraus auf das Vorhandensein eines Diterpens geossen worden ist. Bis jetzt liegt es indes nicht isoliert vor.

Colophen, $C_{20}H_{32}$, entsteht beim Behandeln von Terpentinöl mit azentrierter Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd und von Terpin dem letzteren Agens, sowie beim Destillieren von Kolophonium (vgl. h S. 1110 (Deville[1]). Es ist ein hellgelbes, klebriges Öl, welches 318 bis 320° siedet.

Außerdem sind noch andere, mehr oder weniger reine Diterpene, ter den Namen Diterpilen[2]), Camphoterpen[3]), Dicinen[4]), Metaebenthen[5]), Paracajeputen[6]), Bisabolen[7]), Diterpen aus ndaracharz[8]), Diterpen aus Pimarsäure[9]) usw., in der Litera- verzeichnet.

c) Triterpene, $C_{30}H_{48}$.

Von den Kohlenwasserstoffen dieser Zusammensetzung sind folgende kannt, welche gut charakterisiert sind und sich vor den übrigen lyterpenen durch ihre Kristallisationsfähigkeit auszeichnen.

Der in kaltem Alkohol schwer lösliche kristallisierte Anteil des smiharzes, das Amyrin, $C_{30}H_{49}.OH$, läßt sich, wie Westerberg[10]) d, durch Umkristallisieren seines Acetates in zwei Komponenten nnen., aus denen dann durch Verseifen und Wasserabspaltung die gehörigen Triterpene, die Amyrilene, $C_{30}H_{48}$, darstellbar sind[11]).

α-Amyrin kristallisiert aus heißem Alkohol in langen, feinen deln vom Schmelzpunkt 180 bis 181°. Das Acetat, $C_{30}H_{49}.O$ $_2H_3O$, bildet Blätter, das Benzoat, $C_{30}H_{49}.O.CO.C_6H_5$, lange, tte Prismen, die bei 220 bzw. 192° schmelzen.

β-Amyrin gleicht dem α-Amyrin, aber schmilzt in völlig reinem stande erst bei 193 bis 194°. Für sein Acetat und Benzoat wur- die Schmelzpunkte zu 235 bzw. 230° gefunden.

Dextro-α-Amyrilen, $C_{30}H_{48}$, erhielt Westerburg durch Einkung von Phosphorpentachlorid auf in Ligroin aufgelöstes α-Amyrin. ist in Alkohol schwer löslich, siedet erst bei hoher Temperatur unter setzung und kristallisiert aus Äther in schönen, rhombischen enoiden vom Schmelzpunkt 134 bis 135°. $[\alpha]_D = 109{,}48$.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **37**, 192 (1841); **71**, 350 (1849); vgl. Riban, Chim. Phys. [5] **6**, 40 (1875). — [2]) Lafont, ibid. [6] **15**, 174 (1888). [3]) Ballo, Ann. Chem. Pharm. **197**, 326 (1879). — [4]) Hell u. Stürcke. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1973 (1884). — [5]) Berthelot, Ann. Chim. s. [3] **39**, 19 (1853). — [6]) Schmidl, Jahresber. **1860**, 481. — ucholka, Arch. Pharm. **235**, 296 (1897). — [8]) T. A. Henry, Journ. m. Soc. **79**, 1149 (1901). — [9]) Derselbe, ibid., S. 1155. — [10]) Ber. d. tsch. chem. Ges. **20**, 1242 (1887); daselbst findet sich auch ein Verlnis über die frühere einschlägige Literatur. — [11]) Ber. d. deutsch. m. Ges. **24**, 3834 (1891).

Dextro-β-Amyrilen, wie das α-Isomere aus β-Amyrin da gestellt, kristallisiert aus Benzol in langen rhombischen Prismen, d bei 175 bis 178° schmelzen. $[\alpha]_D = +112{,}19$.

Lävo-α-Amyrilen, $C_{30}H_{48}$, wurde durch Einwirkung von Pho phorpentoxyd auf in Benzol aufgelöstes α-Amyrin gewonnen. Es bild aus Benzol rhombische, bei 193 bis 194° schmelzende Kristall $[\alpha]_D = -104{,}9$.

Außer diesen Körpern ist nur noch ein von Kachler[1]) dargestellt Triterpen bekannt, das bei der Einwirkung von Kalium auf Galbanum oder blaues Römisch-Kamillenöl entstehen soll. Der bei 255° liegend Siedepunkt macht, trotz der auf die Formel $C_{30}H_{48}$ stimmenden Mol kulargewichtsbestimmung, die Zugehörigkeit des Körpers zu dieser Reih sehr fraglich.

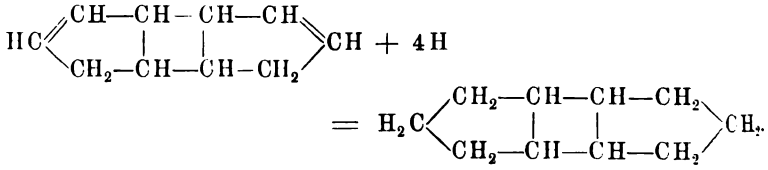
d) Tetraterpene, $C_{40}H_{64}$.

Das von Riban[2]) dargestellte Tetraterebenthen ist die ein zige bisher bekannte Verbindung dieser Klasse. Es entsteht durc Schütteln von Terpentinöl (linksdrehendes) mit Antimontrichlorid b einer 50° nicht übersteigenden Temperatur und stellt ein durchsichtige amorphes Harz von muscheligem Bruch und der Drehung $[\alpha]_D = +20$ dar. Auch das Dihydrochlorid, $C_{40}H_{64} \cdot 2\,HCl$, und das Dihydro bromid, $C_{40}H_{64} \cdot 2\,HBr$, welche durch Einleiten von Chlor- bzw. Brom wasserstoff in die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs entstehen sind amorph.

Tetraterebenthen zerfällt bei der Destillation in Colophen und β-Isoterebenthen, ein bei 176° siedendes Terpen.

Anhang: Tricyklodekane.

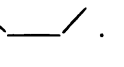
Zuletzt wird unter den polycyklischen Gebilden erwähnt das Tri cyklodekan, $C_{10}H_{16}$, welches in zwei Modifikationen auftritt und durch Leiten von Wasserstoff, der mit den Dämpfen von Dicyklopentadien (S. 391) beladen ist, über erhitztes, schwammförmiges Nickel entsteht



Dabei wird das α-Tricyklodekan gebildet, das bei 193° sied und bei 80° die Dichte 0,9120 besitzt. Es wird aus Alkohol oder Ei

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, 39 (1871). — [2]) Ann. Chim. Phys. 6, 42 (1875).

ristallinisch erhalten, schmilzt bei 77° und besitzt campherartigen
. Wird es mit schwach rauchender Schwefelsäure auf eine den
zpunkt etwas übersteigende Temperatur längere Zeit erhitzt, so
s in ein Isomeres, das β-Tricyklodekan, über, welches bei
siedet, bei etwa 9° schmilzt und das spez. Gew. 0,9021 bei 80°
(Eijkman[1]).
e Isomerie ist wahrscheinlich stereochemischer Art und läßt sich
die folgenden Formelbilder darstellen, welche die Schnittlinien
gen die Ebene des Papiers senkrecht stehenden tricyklischen
veranschaulichen sollen:

1.  ; 2. .

Chem. Centralbl. **1903**, II, 989.

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

(Die fett gedruckten Seitenzahlen weisen auf diejenigen Stellen hin, an welchen di hauptsächliche Beschreibung des betreffenden Körpers zu finden ist.)

A.

Abieten 1110.
Abietinsäure 1108.
Aceto-4-methyl-1-cyklohexanon 653.
Acetonöl 412.
Acetotetramethylen 22.
„ „ „ -carbonsäure 22.
Acetoxycyklobutancarbonsäure 454.
Acetylcampher 988.
„ „ -imin 987.
„ -cyklopropan 431.
„ -1-cyklopropancarbonsäureester-1 431.
„ -2-diketohydrinden 1033.
„ -1-dimethyl-2, 2-cyklobutanessigsäure-3 458.
„ -fenchylamin 1010.
„ -2-hydrinden 1034.
„ -metasantonsäure 1068.
„ -trimethylen 431.
„ „ -carbonsäureester 418.
Acylcampher 97, 987.
Addition von Halogen 399.
Adipinketon 488.
Äthoxy-1-caronsäure 440.
Äthylbornylamin 294.
„ -bromcampher 986.
„ -camphen 993.
„ -campher 285, **986**.
„ -cycloheptan 855.
„ „ -hexan 3, 80, 265, 272, **593**.
„ -1-cyklohexanol-1 625.
Äthylenäthylalkohol 428.
Äthylidencampher 986.
„ -cyklopropan 448.
Äthylisolauronamin 478.
„ -3-menthan 601.
„ -menthon 667.
Aldehyd aus Pinen 932.
Aldehyde 411.
Aldehydo-1-cyklopenten-1 560.
„ -norpinsäure 460.
Alicyklische Verbindungen 1.
Alkamine 249.
Alkohole, Darstellung 407.
Alkylcampher 284, 986.
Alkylidencampher 284, 986.
Allylmenthon 667.
Amidodecylsäure 248.
ζ-Amidoheptylsäure 247.
ε-Amidokapronsäure 247.
Amidothymol 809.
Aminoalkohole 405.
„ -β-alkylindene 891.
„ -borneol 958.
„ -2-bornylen 994.
„ -2-camphan 953.
„ -campher 958.
α-Aminocampher 202, **975**.
Aminocampholakton 500.
α-Aminocampholen 548.
β-Aminocampholen 548.
Aminocampholen, Harnstoff 548.
„ -campholsäure 503.
„ -3-chlor-2-camphan 958.
„ -cyklobutan 263.
„ „ -heptan 855.
„ -1-cyklohepten-2 863.
„ -cyklohexan 257, 263, 265, **610**.
„ -2-cyklohexancarbonsäure-1
„ -3-cyklohexancarbonsäure-1
„ -4-cyklohexancarbonsäure-1
„ -1-cyklohexanol-4 405.
„ -cyklopentan 93, 263, 265 **476**.
„ -2-cyklopenten-1-carbonsäu äthylester-1 536.
„ -cyklopropan 263, 269, **42**
„ -dekanaphtene 609.
„ -dihydrocampholytsäure 19
β-Aminodihydrocampholytsäure

ohydrinden 1025.
ohydrinden 1026.
don-1 1030.
ure 198.
an 613.
an 613.
an 617.
an 617.
ol-3 628.
on 664.
on 665.
yklobutan 452.
„ „ Harnstoff 452.
„ „ Thioharnstoff 452.
„ -hexan 612.
-3-cyklohexan 265.
-3-cyklopentan 265.
yklopropan 428.
n-1-cyklohexancarbon- 696.
ydrinden 1027.
ylencampher 981.
en 936.
yl-2, 2, 3-cyklopentan- ure-1 497.
ngen, Bildung 402.
en 1131.
en 1132.
1132.
n 1131.
her 942.
942.
943.
945.
14.
g bei alicyklischen
llävulinsäure 582.
lävulinsäure 582.
ohydrinden 316, 325, 2.
ydrindon 1029.
ydrindon 1030.
arbonsäure 1018.
ten 541.
d 1118.
id 1118.
e 155, 164, 208, 278,
äure 514.
ersäure 514.
er 987.
Moleküls 348.
yklischer Verbindungen
12, 147.
5.
881.
977.

B.

v. Baeyer, Spannungstheorie 26.
Balbianosche Säure 204.
Benzalcampher 292.
„ -2-menthon 666.
Benzocykloheptan 1095.
„ „ -pentadiën 891.
„ „ -undekanon-2 1095.
Benzoleïnsäure 17, 49, 763.
Benzolhexabromid 589.
„ „ -chlorid 17, 18, 588.
α-Benzolhexachlorid 588.
β-Benzolhexachlorid 589.
Benzoltrichlorhydrin 17.
Benzoverbindungen 886.
Benzoylcampher 989.
„ Enolform 989.
„ Ketoform 989.
d-Benzoyl-α-carvylamin 805.
l-Benzoyl-α-carvylamin 805.
r-Benzoyl-α-carvylamin 805.
d-Benzoyl-β-carvylamin 805.
l-Benzoyl-β-carvylamin 805.
r-Benzoyl-β-carvylamin 805.
Benzoylcyklopropan 432.
„ -1-cyklopropancarbonsäure-1 432.
„ -2-diketohydrinden 1033.
„ -glykolsäure 17.
„ -2-phenyl-3-cyklopentanon-1-carbonsäure-4-methylester 582.
„ -tetramethylen 22.
„ „ „ -carbonsäure 22.
„ -trimethylencarbonsäureester 418.
Benzylbornylamin 294.
„ -campher 291, 292.
„ -1-cyklohexanol-1 625.
„ -fenacylmethylcyklohexanon 852.
„ -hexahydro-m-toluidin 849.
Benzylidenbisacetylaceton 894.
„ -campher 199, 291.
„ -campholsäure 584.
„ -fenchylamin 1010.
Bicyklische Verbindungen 885.
Bicyklo-[0, 4, 4]-dekangruppe 1043.
„ -[0, 1, 4]-heptadiën-2, 4-carbonsäure-7 919.
„ -[0, 1, 4]-heptan 888, 913.
„ -[0, 2, 3]-heptan 888.
„ -[1, 1, 3]-heptan 888, 924.
„ -[1, 2, 2]-heptan 946.
„ -[1, 2, 2]-heptanon-7 946.
„ -[0, 1, 3]-hexan 903.
„ -[0, 2, 2]-hexan 923.
„ -[1, 1, 2]-hexan 924.
„ -[0, 3, 4]-nonan 1023.
„ -[0, 1, 5]-oktanderivate 922.
„ -[2, 2, 2]-oktanderivate 1041.
„ -[1, 2, 3]-oktanon-6 890, 1041.
„ -[0, 1, 2]-pentan 897.

Bicyklo-[0, 1, 2]-pentanring 902.
„ -pentanpentanon 489.
Bihydrocarvylamin 132.
„ -laurolakton 500.
Bildungsleichtigkeit verschiedener Ringsysteme 251.
Biphenyldiphenylenäthen 323.
Bisabolen 1131.
„ -cyklane 888.
„ -cyklohexandion-cyklohexanon 671.
„ „ -hexyldiol-1, 1 621.
„ „ -pentadiëncarbonsäure 578.
„ „ -pentadiëncarbonsäuretetrabromid 578.
„ „ -pentenpentanon 324.
„ -diketohydrinden 316.
„ -diphenylbutadiën 469.
„ -hydroxyisophotosantonsäure 1063.
„ -methylcyklohexen-methylcyklohexanon 651.
„ -nitrosocaron 915.
„ „ -carvomenthon 669.
„ „ -menthon 664.
Bornecamphen 148, **998.**
Borneol 9, 148, 152, 196, 197, 206, 299, 381, **954.**
d-Borneol 287, **954.**
l-Borneol 954.
r-Borneol 958.
Bornesit 646.
Bornyläthyläther 285.
d-Bornyläthyläther 957.
Bornylamin 294, 403, **953, 954.**
„ „ -hydrojodid 295.
„ -bromid 949.
„ -carbimid 954.
„ -chlorid 28, 150, 152, 244, 395, **948.**
Bornylen 150, 159, **991.**
d-Bornylen 992.
Bornylenmorpholin 977.
Bornylhydroxylamin 953.
„ -isocyanid 954.
„ -jodid 206, **950.**
d-Bornylmethyläther 957.
Bornylphenylurethan 958.
d-Bornylxanthogensäuremethylester 992.
l-Bornylxanthogensäuremethylester 992.
Brenzkatechin 33.
α-Bromapocamphersäure 515.
β-Bromapocamphersäure 515.
Brom-2-camphan 949.
„ -camphen 999.
α-Bromcamphenilansäure 157, **1005.**
α-Bromcampher 7, 96, 381, 424, **967.**
α'-Bromcampher 967.
β-Bromcampher 967.
π-Bromcampher 968.
α-Bromcampher-α-aldehyd 983.
α-Bromcamphersäure 378, **523.**
β-Bromcamphersäure 525, 967, **970.**
π-Bromcamphersäure 525, **528.**
α-Bromcamphersäureanhydrid 202, 385, **522, 529.**
α-Brom-r-camphersäureanhydrid 531.
α-Bromcampher-π-sulfonamid 971.
α-Bromcampher-β-sulfonbromid 972.
α-Bromcampher-π-sulfonbromid 971.
α-Bromcampher-π-sulfonchlorid 971.
α-Bromcampher-π-sulfonsäure 971.
Bromcamphocarbonsäure 984.
„ „ -lakton 500.
„ -campholsäure 502.
„ -γ-camphylsäure 902.
„ -carveolmethyläther 806.
„ -cyancampher 985.
„ -cyklobutan 244, 263.
„ -1-cyklobutancarbonsäure-1 454.
„ -2-cyklobuten-1-carbonsäure-1 464.
„ -2-cyklobuten-1-carbonsäure-1, Dibromid 464.
„ -cycloheptadiëncarbonsäure 876.
„ „ -heptan 263, **857.**
„ -1-cycloheptancarbonsäure 861.
„ -2-cycloheptancarbonsäure-1 861.
„ -cycloheptancarbonsäuren 872.
„ „ -heptencarbonsäuren 872.
„ „ -hexan 263.
α-Bromcyklohexancarbonsäure 685.
β-Bromcyklohexancarbonsäure 685.
γ-Bromcyklohexancarbonsäure 685.
δ-Bromcyklohexancarbonsäure 685.
α-Bromcyklohexandicarbonsäuren-1,4 705.
Brom-3-cyklohexen-2-on-1 801.
„ -cyklooktadiën 883.
„ „ -pentan 263, 474.
„ -3-cyklopentandion-1, 2 494.
2-Bromcyklopenten-1-carbonsäure-1 559.
Bromdihydrocampholensulfocarbonsäure 567.
α-Bromdihydro-α-campholytsäure 564.
α-Bromdihydroisolauronolsäure 215.
Bromdiketopentanthrendicarbonsäureäthylester 1104.
„ -2-dimethyl-5, 5-cyklohexandion-1, 3 677.
„ -dioxypentanthren 1103.
„ -fenchen 1021.
„ -fenchon 1016.
„ -formylcampher 983.
„ „ -menthon 666.
α-Bromhexahydrobenzoësäure 50, 68
β-Bromhexahydrobenzoësäure 352, 68
Brom-2-hexahydroisophtalsäure 773.
2-Bromhexahydroterephtalsäure 42.
α-Bromhexahydroterephtalsäure 44.
α-Bromhomocamphersäure 534.
β-Brom-α-indon-γ-acetessigester 320.
β-Brom-α-indon-γ-malonester 320.
Bromierung der Kohlenwasserstoffe 398.
Brominden 1037.

ınon 1038.
›xypentanthren 1103.
3-indenon 1039.
ıto-Δ^4-tetrahydrobenzol 801.
räthoxydihydropentanthren-
bonsäureester 1104.
ıthanon-2 890, 915.
ethylcampher 980.
hyl-1-indencarbonsäure-2

ıphtochinon-3-acetessigester

ıphtochinon-3-malonester

ıphtochinon-4-malonester

o-1-camphan 402.
o-2-camphan 951, 952.
o-2-camphan 952.
itrocampher 975.
itrocampher 975.
/droanthracen 1116.
-2-hydrinden 1027.
ıphtochinon 32.
ıylhydrazoncampher 963.
pentanthren 1102.
amin 294.
pher 988.
chylamin 1010.

C.

32.
ıydrobromid 1122.
hydrojodid 1122.
36.
51, 206, 281, **947.**
ırbonsäure 990.
uppe 886, 946.
954.
ıre 203, 378, 499.
äure **523**, 529.
äure 531.
ıansäure 526.
ıphansäure 525.
ıänreu 528.
1, 12, 112, 147, 148, 158, **995.**
996.
996.
996.
nphersäure 152, 155, 997, 9.
)arstellung 998.
bromid 148, 1001.
rmeln 149, 997.
ykol 152, 997, **1004.**
/drobromid 1002.
„ -chlorid 150, **1001.**
„ -jodid 1002.
naldehyd 156, 158, 924,
Camphenilangruppe 156, 924.
„ -säure 156, **1004.**
Camphenilen 1006.
Camphenilnitrit 1000.
Camphenilol 1006.
Camphenilon 153, 157, 565, 924, **1005.**
„ -oxim 245.
Camphenilylchlorid 1006.
Camphenmorpholin 977.
„ -nitronnitrosit 1000.
„ -nitrosit 1000.
Camphenon 202, **977.**
Camphentribromid 1000.
„ -trichlorid 1000.
„ , Verhalten 999.
Camphenilsäure 153, **1005.**
Campher 7, 9, 10, 109, 148, 194, 197, 205, 206, 209, 227, 299, 366, 381, 886, 889, **960.**
d-Campher 287, **961.**
l-Campher 961.
r-Campher 962.
Campher, Substitutionsprodukte 964.
„ Substitutionsprodukte, α-Derivate 964.
„ Substitutionsprodukte, β-Derivate 965.
„ Substitutionsprodukte, π-Derivate 965.
α-Campheraminsäure 198, 222, 498, **520.**
β-Campheraminsäure 198, 213, 222, 497, **521.**
β-Campheraminsäure, Anhydrid 498.
i-α-Campheraminsäure 531.
Campherarten, olefinische 228.
„ -chinon 199, **979.**
„ „ dioxime 980.
„ -dichlorid 950.
„ -glykol 200, **979.**
„ -gruppe 946.
„ -imin 963.
α-Campherisoimid 521.
Camphermethylencarbonsäure 982.
α-Camphernitrilsäure 198, 222, 223, **521.**
β-Camphernitrilsäure 198, 222, 223, **522.**
Camphernitrilsäuren 197.
„ -nitrimin 749.
„ -oxim 245, 402, 749, **963.**
„ -oxyalkylidenverbindungen 988.
„ -phoron 218, 223, 227, 482, **553**, 554.
„ „ Tribromid 554.
„ „ Hydroxylamin 554.
„ „ Oxim 554.
d-Campherpinakon 991.
Camphersäure 205, 209, 210, 212, 224, 278, 301, 337, 355, 374, 384, **515**, 553.
d-Camphersäure 287, 295, **516.**
„ „ ortho-Ester 516.
„ „ allo-Ester 516.
„ „ Chlorid 518.

d-Camphersäure, Diamid 518.
„ „ Imid 518.
l-Camphersäure 528.
r-Camphersäure 529.
„ „ -ortho-äthylester 530.
„ „ -alloester 531.
Camphersäureanhydrid 213, 288, **517**.
d-Camphersäureanhydrid 517.
Camphersäurediäthylester 285.
i-Camphersäureïmid 531.
β-Camphersäureïsoimid 522.
Camphersäuremonoäthylester 285.
π-Camphersulfonbromid 971.
„ „ „ -chloride 970.
β-Camphersulfonsäure 970, **972**.
π-Camphersulfonsäure 970, 971.
Campher-β-thiol 974.
Camphidin 520.
α-Camphidon 520.
β-Camphidon 520
Camphidone 519.
Camphocarbonsäure 97, 422, 424, **983**.
„ „ -ester 254, 984.
„ „ , Nitril 985.
„ -ceandihydroxysäure 157.
α-Camphoceenamin 548.
β-Camphoceenamin 548.
Camphoceensäure 157, 158, 245, **564**.
„ „ , Nitril 565.
„ -ceonsäure 565.
„Camphoic Acid" 155, **514**.
Campholakton 499.
ψ-Campholakton **500**, 697.
Campholalkohole 13, 483.
β-Campholandiol 486, **551**.
Campholanoxyd 487.
Camphole 956.
Campholen 221, 222, 224, 227, **545**.
α-Campholenamin 565.
α-Campholennitril 212, 245, 404, 549, **566**.
β-Campholennitril 549, **566**.
β-Campholenol 486.
β-Campholenol-1 551.
Campholenoxyd 551.
„ -säuren 422.
α-Campholensäuren 179, 219, 221, 227, 504, 545, **566**.
β-Campholensäuren 219, 221, 225, 227, 545, **566**, 747.
α-Campholensäureamid 548.
β-Campholensäureamid 548.
Campholid 201, 502, 534.
Campholsäure 221, 224, 301, 355, **501**.
„ Anhydrid 502.
„ Amid 503.
„ Nitril 503.
α-Campholytsäure 198, 214, 217, 219, 220, 225, 226, 501, **561**, 563, 901.
α-Campholytsäure, racemische **562**.
β-Campholytsäure 90, 215, 219, 220, 225, 226, 561, **563**.
γ-Campholytsäure 561.
allo-Campholytsäure 198, 561, 56
Δ^3-Campholytsäure 564.
cis-trans-Campholytsäure 301, 56
Camphononsäure 207, 208, **538**,
Camphonsäure 700.
Camphopyrsäure 155, **514**, 1014.
Camphoronsäure 195, 202, 207, 21
Camphorylazoimid 976.
„ -malonsäure 534.
„ -ψ-semicarbazid 976.
Camphoterpen 1131.
„ -tricarbonsäuren 528.
cis-π-Camphotricarbonsäure 527.
„ „ „ Anhy säure
trans-Camphotricarbonsäure 527.
„ „ „ Anhy säure
Camphoylsäure 514.
Camphylamin 404.
α-Camphylamin 549.
β-Camphylamin 549.
Camphylamine 548.
„ -carbinol 959.
„ -glykol 959.
α-Camphylsäure 900.
β-Camphylsäure 902.
Camphylsäuren 900.
α-Camphylsäurechlorid 901.
„ „ „ Anilid 901
Cantharen **780**, 940.
Cantharidin 937, **938**.
„ -imid 940.
„ -phenylimid 940.
„ -säure 939.
Cantharsäure 940.
„ -imid 941.
„ -oximid 941.
Capronsäure 250.
Carangruppe 886, **913**.
Carbobutyrolaktonsäure 435.
„ -fenchonon 164, 1018, 1042
Carbonsäuren, Bildungsmethoden der Cyklopropanr 433.
Carboxyapocamphersäure 154.
Carboxylcyklohexyliden-δ-ketocyl hexancarbonsäure 689.
Caron 7, 128, 179, 281, 286, 365 890, **913**.
d-Caron 914.
l-Caron 914.
r-Caron 914.
Caronsäure 421.
cis-Caronsäure 439.
„ „ Anhydrid 440.
trans-Caronsäure 440.
Carvacrol 116.
Carvacrylamin 810.
Carven 790.

'enon 227, 358, 668, **755**, 915, 950.
'eol 805, **806**.
-methyläther 806.
'estren 125, 126, 127, 128, 129, 357, 727, **799**, 917.
, -dihydrobromid 126, **799**.
, „ -chlorid 799.
, -hydrochlorid 601.
'ol 14, 358, **807**.
'omenthen 723.
-menthol 625, **629**, 668.
„ tertiäres 625, **626**.
-menthole, optisch-aktive 630.
-menthon **667**, 668, 669.
„ -bisnitrosylsäure 670.
-menthylamin 397, **613**, **614**.
„ „ tertiäres 613.
„ -bromid 598.
„ -chlorid 597.
›n 114, 116, 121, 122, 358, 668, **7**, 816, 896.
'von 287, 791, **808**.
'on 808.
›tanaceton 189, 668, **756**, 812, 915.
„ Oxaminooxim 757.
›xim 123, **809**.
ylamine 804.
amin 727, 799, **916**.
›phyllen 1123.
„ Dihydrochlorid 1123.
„ Nitrosochlorid 1128.
„ -alkohol 1124.
'yophyllennitrolbenzylamin 1123.
'yophyllennitrolbenzylamin 1123.
›phyllennitrosit 1123.
„ -nitrosat 1123.
rncampher 1126.
›n 1126.
›l 1126.
›n 1126.
asäure 14, 355, 379, **691**, 692.
„ inaktive 693.
id 379.
it 55, 106, 336, 391, 630, **631**, 632.
oïde Struktur 313.
oïde Umlagerungen 838.
olbildung 839, 840.
ole 832.
Darstellung 833, 834, 835, 836, 837.
Übergang in Benzolverbindungen 841, 842.
ondichlorid 674.
„ -dibromid 674.
-dihydrodicarbonsäureester 35.
-tetracarbonsäureester 713.
„ -chlorid 674.
rbromcampher 199.
-2-brom-2-diketohydrinden 1032.
-bromdioxypentanthren 1103.
-2-brom-3-indenon 1039.
Chlor-2-camphan 948.
„ -camphen 993, **1000**.
α-Chlorcamphensulfonchlorid 994.
β-Chlorcamphensulfonchlorid 995.
α-Chlorcamphensulfonsäure 994.
β-Chlorcamphensulfonsäure 995.
„ „ „ „ „ Sulfolakton 995.
α- oder 3-Chlorcampher 199, **966**.
„ „ „ „ Isoform 966.
β-Chlorcampher 966.
π-Chlorcampher 967.
„ „ „ -säure 524.
α-Chlorcamphersäureanhydrid 522.
„ „ -r-camphersäureanhydrid 531.
„ „ -campher-π-sulfonamid 971.
„ „ „ -β-sulfonbromid 972.
„ „ „ -π-sulfonbromid 971.
„ „ „ -π-sulfonchlorid 971.
„ „ „ -π-sulfonsäure 971.
Chlorcamphocarbonsäure 984.
„ -1-carvomenthon 670.
„ -cyancampher 985.
„ -cykloheptan 857.
„ -2-cyklohexadiën 802.
„ -3-cyklohexadiën 802.
„ -cyklohexan 298, **586**.
„ -3-cyklohexen-2-on-1 800.
„ -3-cyklopentanon-1, 2 493.
„ -2-dihydrobenzol 802.
„ -diketocyklopentan 32.
„ „ „ „ -carbonsäure 32.
„ -2-diketohydrinden 1032.
„ -diketopentanthrendicarbonsäureäthylester 1104.
„ -fenchen 1021.
„ „ -hydrochloride 1021.
„ -hydrine 410.
Chlorierung nach Rudewitsch 398.
Chlorindenolon 1032.
„ -1-jod-2-cyklohexan 587.
5-Chlor-3-keto-Δ^4-tetrahydrobenzol 800.
Chlor-2-menthadiën-1, 3 803.
„ -2-menthadiën-2, 6 803.
„ -3-menthen-3 722.
„ -methylindencarbonsäuremethylester 1040.
3-Chlor-β-naphtochinon-4-acetessigester 320.
3-Chlor-β-naphtochinon-4-malonester 320.
Chlor-2-nitro-2-camphan 951.
α-Chlor-α'-nitrocampher 975.
α'-Chlor-α-nitrocampher 975.
Chloroktohydroanthracen 1116.
„ -1-oxy-2-hydrinden 1027.
„ -2-α-phellandren 803.
„ -suberancarbonsäure 860.
„ -tetrahydrocarvonylacetessigester 890.

β-Chlortetrahydronaphtalin 1079.
Chlortrioxypentanthren 1103.
Chromosantonin 1060.
Cinen 792.
Cineol 129, 167, 633, **634**, 635, 637.
Cineolen 723.
Cineolsäure 636.
Cinnamylidenmalonsäure 468.
allo-Cinnamylidenmalonsäure 468.
Citral 229, 231.
Citren 790.
Citronellal 229, 231.
Citronellaoxim 796.
Citrylidencyanessigsäure 233, 234.
Cloven 1125.
Colophen 1131.
Copaiven 1130.
Cubeben 1127.
„ -alkohol 1127.
„ -campher 1127.
Cuminalcampher 292.
Cuminylcampher 292.
α-Cyancampher 201, 292, 422, **985**.
Cyan-1-cyklobutancarbonsäure-1 453.
„ -1-cyklopropantricarbonsäure-1,2,3 447.
Cyklen 160, **933**, **996**, 997.
Cyklische Ketone 391.
„ Ketoxime, Reduktion 404.
Cyklobutan 26, 263, 266, **450**.
„ „ -carbonsäure 264, 301, 304, **454**.
„ „ „ Amid 454.
„ „ „ Anhydrid 454.
„ „ „ Anilid 454.
„ „ „ Chlorid 454.
„ „ „ Nitril 454.
„ „ -dicarbonsäure 302, 310.
„ „ -dicarbonsäure-1,1 277, 279, 301, 303, 304, 309, **453**.
„ „ -dicarbonsäure-1,2 277, 301, 303, 304, **455**.
cis-Cyklobutandicarbonsäure-1,3 457.
„ „ „ -dicarbonsäure-1,3, Anhydrid 457.
trans-Cyklobutandicarbonsäure-1,2 456.
„ „ „ -dicarbonsäure-1,3 456.
Cyklobutandicarbonsäure-1,3 278, 279.
„ „ -1,2-dicarbonsäure 419.
„ „ -dioxalylsäure 464.
„ „ -monocarbonsäure 23.
„ -butanol 264.
„ -butantetracarbonsäure-1,1,2,2 455.
„ -butantetracarbonsäure-1,1,2,2, Anhydrid 455.
„ -butantetracarbonsäure-1,1,2,2, Diamid 455.
„ -butyläthylketon 453.
„ „ -amin 451.
Cyklobutylcarbinol 451.
„ „ -methylalkohol 269.
„ „ „ -amin 240, 244, 269, **452**.
„ „ „ -keton 453.
„ „ -phenylketon 453.
α-Cyklocitral 760.
β-Cyklocitral 233, 234, 760, **761**.
Cyklocitrale 233, 759.
„ citralidencyanessigester 760.
Cyklocitrylidencyanessigsäure 234.
„ -dihydromyrcen 725.
α-Cyklogeraniolen 718, 720.
„ -geraniumsäure 235, 770.
β-Cyklogeraniumsäure 235, 769.
Cyklogeraniumsäuren 769.
„ „ -säurenitrile 769.
„ -heptadiën 268, 270, 274, 275, 324.
„ -heptadiën-1,3 873.
„ -heptadiën-2,7-carbonsäure 875.
„ -heptan 4, 26, 240, 263, 266, 267, 268, 269, 270, 273, 274, 275, 308, 311, **854**.
„ -heptanamin 862.
„ „ -carbonsäure 84, 264, 276, 861, **862**.
„ -heptanol 240, 264, 269, **856**.
„ -heptanon 857.
„ „ -oxim 247.
„ „ -sulfonal 859.
„ -heptatriën 268, 275, **876**.
α-Cykloheptatriën-1,3,5-carbonsäure-1 85, **878**.
β-Cykloheptatriën-1,4,6-carbonsäure-1 85, **879**.
γ-Cykloheptatriën-1,3,6-carbonsäure-1 85, **879**.
δ-Cykloheptatriën-2,4,6-carbonsäure-1 85, **879**.
Cyklohepten 267, 273, 275, 311, **862**.
„ „ -1-carbonsäure-1 302, 870
„ „ -2-carbonsäure-1 302, 871 872.
„ „ -1-carbonsäureester 881.
„ -hexadiën 30, 268, 270, 274, 27 **776**.
„ -hexadiën-1,3 397, **777**.
„ -hexadiën-1,4 778.
„ -hexadiën-2,5 314.
„ -hexadiën-3,5 314.
„ -hexadiëne 397.
„ -hexadiën-1,3-carbonsäure-1 825.
„ „ -carbonsäureamid 277.
„ -hexan 3, 4, 26, 49, 57, 80, 1 106, 108, 237, 239, 263, 2 266, 267, 268, 269, 270, 2 272, 273, 274, 275, 280, 2 298, 307, 308, 391, 394, 5 605.
„ -hexane, Isolierung 393.
„ -hexancarbonsäure 96, 264, 2 425, **684**.

exancarbonsäureamid 277, **685.**
„ „ -ester 409, **685.**
„ -derivate, Bildung 404.
„ -dicarbonsäure-1,1 278, **702.**
„ -dicarbonsäure-1,2 277, 278, 301, 303, 304, **702.**
„ -dicarbonsäure-1,3 48, 278, 420, **703, 704.**
„ -dicarbonsäure-1,4 278, 301, 303, 304, **704.**
„ -dicarbonsäuren 310.
iexandiol-1,2 630.
iexandiol-1,2, Jodhydrin 631.
iexandiol-1,2, Oxyd 631.
iexandiol-1,4 336, **631.**
„ -monoäthyläther 631.
„ „ -methyläther 631.
iexandion-1,3 415, **671.**
iexandion-1,4 391, 673.
iexandion-2,5-dicarbonsäure-1,4 07.
iexandion-1,4-dioxim 619.
iexandion-1,4-tetracarbonsäure-2,3,5,6-ester 713.
iexanessig-3-carbonsäure-1 710.
„ -hexacarbonsäure-1,2,3,4,5,6 714.
„ -hexanon 682.
„ -hexol 15.
„ -hexol-1,2,3,4,5,6 645.
„ -methanol 683.
„ -oktocarbonsäure-1,1,2,2,4,4,5,5 **713.**
iexanol 56, 81, 264, 269, 308, 391, 394, **620.**
„ Äthyläther 621.
„ Benzoat 621.
„ Essigester 621.
„ Formiat 621.
„ Methyläther 621.
„ Phtalat, saures 621.
„ „ neutrales 621.
„ Succinat, saures 621.
„ „ neutrales 621.
„ Urethan 621.
iexanon 81, 97, 250, 257, 269, 412, **648.**
„ Dibenzalverbindung 648.
„ -2-carbonsäure-1 688.
„ -3-carbonsäure-1 **688,** 706.
„ -4-carbonsäure-1 688.
„ -diol 740.
„ -isoxim 247, 249.
„ -oxim 247.
iexanpentol 14, **644.**
„ -tetracarbonsäure 48.
„ -tetracarbonsäure-1,1,3,3 301, 304, 703, **712.**
„ -tetracarbonsäure-1,1,4,4 705, **712.**
Cyklohexantetracarbonsäure-1,2,4,5 713.
„ „ -tricarbonsäure-1,1,4 712.
„ „ -triol-1,3,5 638.
„ -hexatriën 268.
„ -hexen 4, 30, 267, 274, 275, 396, **715.**
„ -hexen-3-ol-1 728.
„ „ -carbonsäure 762.
„ „ -1-carbonsäure-1 763.
„ „ -2-carbonsäure-1 763.
„ „ -3-carbonsäure-3 763.
„ „ -1-carbonsäureamid-1 277.
„ „ -2-carbonsäureamid-1 277.
$\alpha\beta$-Cyklohexenon 739.
$\beta\gamma$-Cyklohexenon 739.
Cyklohexenone 413.
„ „ Anlagerung von Acetessigester 895.
„ -hexentetracarbonsäure-1,2,4,5 776.
„ „ -1-tricarbonsäure-1,3,5 775.
„ -hexyläthylamin 611.
„ „ -amin 81.
p-Cyklohexylaminobenzol 847.
Cyklohexylanilin 611.
„ „ -carbinol 409, **624, 625.**
„ „ -1-cyklohexanol-1 625.
„ „ -diäthylamin 611.
„ „ -dimethylamin 611.
„ „ „ -carbinol 625.
„ „ -isobutylcarbinol 625.
„ „ -methylamin 240, **611.**
„ „ „ -carbinol 625.
p-Cyklohexylphenol 847.
Cyklohexylphenylcarbinol 625.
„ „ „ -methylcarbinol 625.
„ -oktadiën 883.
„ -oktadiën-3,7(?) 884.
„ „ -dibromid 883.
„ -oktadiën-1,3, polymeres 883.
„ -oktan 881.
„ -oktanon 881.
„ -oktatriën 883.
„ -paraffine 1.
„ -pentadiën 5, 268, 270, 274, 322, **574.**
„ „ -chromophor 322.
„ „ -5-oxalester 577.
„ -pentan 2, 26, 93, 263, 264, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 273, 274, 391, **470,** 605.
„ -pentane, Aminoderivate 476.
„ „ Nitroderivate 475.
„ -pentanbuttercarbonsäure 533.
„ „ -carbonsäure 276, **494.**
„ „ „ Nitril 494.
„ „ -dicarbonsäure-1,1 277, 278.
„ „ -dicarbonsäure-1,2 277, 278, 301, 303, 304, 309, 310, **512.**

cis-Cyklopentandicarbonsäure-1, 2 512.
„ „ „ „ ,Anhydrid 512.
cis-Cyklopentandicarbonsäure-1, 3 278, 279, 301, 303, 304, **512**.
cis-Cyklopentandicarbonsäure-1, 3 513.
cis-Cyklopentandicarbonsäure-1, 3, Diamid 513.
cis-Cyklopentandicarbonsäure-1, 3, Imid 513.
trans-Cyklopentandicarbonsäure-1, 2 512.
„ „ „ -1, 3 513.
Cyklopentandiol-1, 2 484.
„ „ „ -1, 2, Chlorhydrin 484.
Cyklopentandion-1, 2 493.
„ „ „ -2, 3-dicarbonsäure-1, 4-äthylester 539.
„ „ „ -4, 5-tricarbonsäure-1, 2, 3-äthylester 540.
„ „ -essigsäure 496.
„ „ -hexacarbonsäure-1, 1, 2, 2, 4, 4 535.
„ „ -malonsäure 496.
„ „ -methylidencarbonsäure 560.
„ -pentanol 28, 240, 264, 269, 391, 451, **479**.
„ „ Äthyläther 479.
„ „ -1-essigsäure 496.
„ „ -1-essigsäure-1 560.
„ -pentanon 93, 257, 258, 269, 391, 412, 436, **487**, 488.
„ „ Benzalverbindung 487.
„ „ Tetrabromid 487.
„ „ -2-carbonsäure-1 535.
„ „ -isoxim 249.
„ „ -oxim 247.
„ „ -1-phenylhydrazon 537.
„ „ -sulfonal 490.
„ -pentan-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäure 513.
cis-Cyklopentantricarbonsäure-1, 2, 4 535.
trans-Cyklopentantricarbonsäure-1, 2, 4 535.
Cyklopentantrion-2, 4, 5-dicarbonsäure-1, 3-äthylester 540.
Cyklopenten 28, 240, 267, **541**.
„ „ -1-on-3-ol-2 493.
„ „ -3-on-1 551.
„ „ -1-carbonsäure-1 559.
„ „ -1-dicarbonsäure-1, 2 512, **570**.
„ „ -oxyd 484.
„ -propan 2, 26, 263, 264, 266, 269, 389, 390, 393, **426**.
„ „ -carbonsäure 24, 264, 300, 304, **433**.
„ „ -dicarbon-1, 2-essigsäure 445.
„ „ -dicarbonsäuren 24, 421.
„ „ -dicarbonsäuren-1, 1 277, 279, 300, 304, 309, **434**.
Cyklopropandicarbonsäuren-1, 1, Halbnitril 435.
„ -propandicarbonsäuren-1, 2 277, 279, 309, **435**.
cis-Cyklopropandicarbonsäuren-1, 2 436, 445.
„ „ -propandicarbonsäuren-1, 2, Methylester 446.
trans-Cyklopropandicarbonsäuren-1, 2 436.
Cyklopropandicarbonsäuren 310.
„ „ -1, 2-dicarbonsäureester 421.
„ „ -gruppe 426.
„ „ , Phenylderivate 449.
„ „ -tetracarbonsäure-1, 1, 2, 2 445.
„ „ -tetracarbonsäure-1, 1, 2, 2, Tetraäthylester 445.
„ „ -tetracarbonsäure-1, 1, 2, 3 442, **446**.
cis-1, 2-trans-1, 3-Cyklopropantetracarbonsäure 446.
Cyklopropantricarbonsäure-1, 2, 2 442.
cis-Cyklopropantricarbonsäure-1, 2, 3 442.
trans-Cyklopropantricarbonsäure-1, 2, 3 **443**, 921.
„ -Cyklopropantricarbonsäure-1, 2, 3, Anhydridsäure 444.
„ -Cyklopropantricarbonsäure-1, 2, 3, Dimethylestermonamid 444.
Cyklopropylcarbinol 433.
Cymol 13.
Cymylhydroxylamin 809.
Cynen 792.

D.

Dambonit 646.
Decylensäure 248.
Dehydrocamphersäure 209, 562, 573.
„ -camphylcarbinol 959.
„ -fichtelit 1108.
„ -homocamphersäure 201, 208, 538, **574**.
„ -iren 818.
„ -jonen 822.
„ -photosantonsäure 1061, 1062.
Dekahydrofluoren 1106.
„ „ -naphtalin 1043, **1044**.
„ „ „ Monochlorid 1044.
„ „ „ Dichlorid 1044.
„ „ -β-naphtol 1044.
„ „ -β-naphtylamin 1044.
„ „ -β-naphtylketon 1044.
„ „ -retencarbonsäure 1110.
α-Dekanaphten 607.
„ „ Monochlorid 607.
β-Dekanaphten 608.
„ „ Monochloride 608.
Dekanaphtenalkohol 608.
„ -naphtenole 609.
„ „ -säure 511.
„ -naphtylene **608**, 725.

santonige Säure 1059.
ntonin 1055.
„ racemisches 1056.
loxyd 556.
n 556.
antonsäure 1068.
amin 294.
/klobutanon-2 453.
/klohexan 265, 269, **602.**
'klohexanol-2 624.
/klohexanon-2 269, **655.**
ronamin 478.
ıydronaphtylalkin 1082.
stellung 405.
yklohexan 618.
yklohexan 397, **618.**
vklohexan 405, **619.**
ıenthan 619, **629.**
ıenthan 620.
ı-menthan 619.
ı-menthan 799.
ıenthen-8,9 727.
htalsäureester 36.
· 202, **977.**
snitrosyl-1,4-cyklohexan

ıer 382, **969.**
ɔher 381.
mpher 969.
npher 969.
npher 969.
kloheptan 863.
'klohepten-2 863.
'klohexan 587.
'klohexan 396, **587.**
'klohexancarbonsäure-1

'klohexancarbonsäure-1

'klohexancarbonsäure-1

lohexandicarbonsäuren-

'klopentan 474.
'klopentandicarbonsäure-
12.
ł-cyklopentandiol-2,3 486.
1,4-cyklopentandiol-2,3

'klopenten-4-dion-1,3 557.
'klopenten-4-dion-1,3, Di-
d 558.
/klopenten-4-dion-1,3 557.
/klopenten-4-dion-1,3, Di-
d 557.
'klopentene 541.
robenzol 801.
-α-camphylsäure 900.
camphylsäure 902.
ketohydrinden 1032.
1,4-dinitro-1,4-cyklo-

trans-Dibrom-1,4-dinitroso-1,4-cyklo-
hexan 675.
Dibromdioxypentanthren 1103.
„ -hexahydroanthracen 1116.
„ -2,3-hexahydroisophtalsäure 44,
773.
„ -1,4-hexahydroterephtalsäure
336.
„ -2,3-hexahydroterephtalsäure 42.
„ -2,5-hexahydroterephtalsäure 42.
„ -1,2-hydrinden 1024.
Dibromidcycloheptadiën 863.
Dibromindon 892.
„ -2,3-indenon 1039.
„ -4,8-menthanol-1 732.
„ -2,6-methyl-4-chinol 844.
„ -2,3-nitro-2-camphan 952.
„ -oktohydroanthracen 1116.
„ -tetrahydro-α-camphylsäure 901.
ββ-Dibromtetrahydronaphtalin 1080.
Dicamphanderivate 990.
„ -dion 325.
Dicamphendion 990.
Dicampher 990.
„ -pinakon 991.
α-Dicamphylsäure 902.
1,2-Dicarbonsäuren 386.
1,3-Dicarbonsäuren 386.
1,4-Dicarbonsäuren 386.
Dichlor-1,4-bisnitrosylcyklohexan 676.
„ -2,2-camphan 950.
α-Dichlorcamphen 995.
Dichlorcampher 968.
α-Dichlorcampher 966.
β-Dichlorcampher 966.
α α'-Dichlorcampher 968.
α-π-Dichlorcampher 969.
Dichlor-1,3-cyklohexadiën-2,6 801.
„ -cyklohexane 298, **586.**
„ -2,5-cyklopenten-4-dion-1,3 558.
„ -cyklopropan 427.
„ -dekanaphten 608.
„ -2,3-dibrom-5,6-cyklohexandion-
1,4 674.
3,5-Dichlor-$\Delta^{2,4}$-dihydrobenzol 801.
Dichlordihydrodiphenyl 847.
„ -1,4-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephtalsäure
829.
„ -2,2-diketohydrinden 1032.
trans-Dichlor-1,4-dinitro-1,4-cyklohexan
676.
„ „ -1,4-dinitroso-1,4-cyklo-
hexan 676.
Dichlorhexahydroanthracen 1116.
„ -1,2-hydrinden 1025.
„ -inden 1037.
„ -2,3-indenon 1038.
„ -oktohydroanthracen 1116.
„ -1,3-phenyl-5-cyklohexadiën 847.
„ -tetrahydronaphtylenglykol
1082, 1083.
„ -trimethylen 281, 427.

Dicinen 1131.
Dicyklobutylketon 453.
„ -dodekatriën 1097.
„ -heptyl 854.
„ -hexenhexanon 649.
„ -hexyl 603.
„ „ -amin 611.
„ „ -carbinol 625.
„ -oktadiën 883.
„ -pentadiën 576.
„ „ Nitrosochlorid 576.
„ „ Nitrosat 576.
„ -pentanpinakon 485.
„ „ „ Anhydrid 485.
Difuralcyklopentanon 489.
Dihydroacenaphtendibromid 1101.
„ -aminolauronolsäure 500.
„ -anthracen 1118.
„ „ -α-carbonsäure 1118.
„ „ -β-carbonsäure 1119.
„ -benzamid 825.
„ -benzaldehyd 824.
$\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäure 824, 825.
„ „ „ Amid 825.
„ „ „ Dibromid 825.
„ „ „ Tetrabromid 825.
Dihydrobenzol 30, 54, 55, 57, 283, 312, 396, 776.
$\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzol 314, 777.
$\Delta^{1,4}$-Dihydrobenzol 314, 778.
Dihydrobenzolchromophor 322.
„ -camphen 1002.
„ -camphersäure 666.
„ -campholketon 492.
„ -campholenlakton 220, 505, 506.
α-Dihydrocampholensäure 504.
Dihydro-α-campholytsäure 497.
„ -camphoron 492.
„ -carveol 121, 122, 123, 668, 734, 740, 758, 813.
d-Dihydrocarveolxanthogenat 791.
Dihydrocarvon 126, 128, 740, 741, 757, 758, 759, 813, 950.
„ „ -hydrobromid 128.
„ -carvylamin 726, 816.
„ „ -diamin 727.
„ -chlorcymol 802.
„ -cuminalkohol 193, 911.
„ „ -säure 825.
„ -diamidopyromellitsäureäthylester 831.
„ -eucarvon 860, 868, 870.
„ -eucarveol 868, 919.
„ -eucarvylamin 868.
„ -fencholennitril 1017.
„ -isacetophoron 655.
„ -isocampher 670, 749.
„ -isolaurolen 591.
„ -isolauronolsäure 215, 497, 901.
„ -isolauronsäure 698, 699.
„ -isosantinsäure 1053.
Dihydrolimonen 724.
„ -mesitylen 99, 782.
„ -naphtalin 73, 74, 1086.
„ „ -carbonsäuren 1087.
„ -naphtalsäure 1088.
„ -α-naphtoësäure 78, 1088.
Δ^{1}-Dihydro-α-naphtoësäure 301, 305, 1088.
Δ^{2}-Dihydro-α-naphtoësäure 302, 305, 1088.
Δ^{2}-Dihydro-β-naphtoësäure 302, 305, 1088.
Δ^{3}-Dihydro-β-naphtoësäure 302, 1088.
Dihydronaphtol 75.
„ -β-naphtol 1087.
„ -oxanthranol 1117.
„ -oxyphenylessigdicarbonsäure 831.
„ -phellandren 139, 724.
„ -phtalsäuren 45.
$\Delta^{1,4}$-Dihydrophtalsäure 828.
$\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure 5, 301, 359, 827.
$\Delta^{2,5}$-Dihydrophtalsäure 359.
$\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure 301, 305, 827.
$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure 301, 358, 376, 828.
Dihydropinen 924.
„ -pulegenol 483.
„ -pulegenon 492.
„ -resorcin 54, 89, 671, 672.
„ „ Dicyanhydrin 672.
„ „ -hydrobromid 801.
„ „ -hydrochlorid 801.
„ -santinsäure 1053.
„ -shikimisäure 354.
„ -terephtalsäuren 39, 41, 43, 44, 255, 313, 828.
$\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäuren 828.
$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäuren 709, 829.
$\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäuren 358, 829.
$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäuren 336, 423, 829.
$\Delta^{1,3}$-Dihydrotoluol 779.
Dihydro-o-toluylamid 825.
„ -uvitinsäure 830.
Dihydroxycamphoceensäure 565.
„ -o-xylol 780.
„ -m-xylol 780.
„ -p-xylol 781.
„ -m-xylylessigsäure 782.
Diiminosuccinylbernsteinsäureester 36.
Diisopren 792.
„α$_1$-Dijodcampher 969.
Dijod-1,4-cyklohexan 588.
„ -1,8-menthan 600.
Diketoapocamphersäureester 209.
4,5-Diketocamphersäureester 209, 530.
1,3-Diketohexamethylen 89.
1,4-Diketohexamethylen 55, 106, 257, 673.
1,4-Diketohexamethylen-p-dicarbonsäureester 37.

ketohexamethylentetracarbonester 713.
ketohydrinden 316, **1031**.
ketohydrindenderivate 1033.
ketohydrinden-β-carbonsäure 893.
hydrindene 32, 893, **1031**, **1033**.
ne, Darstellung 416.
keto-oktohydrophenanthren 1111.
-oktohydrophenanthrencarbone 4.
ketopentamethylen 493.
thyl, festes 603.
flüssiges 603.
hyläthylbornylammoniumjodid 295.
-p-aminobenzoësäure 54.
-aminocampher 977.
„ -cycloheptan 856.
„ -1-cycloheptanol-4 856.
„ -cycloheptene 864.
„ -1-cycloheptene-2 864.
„ -1-cycloheptene-3 865.
„ -1-cycloheptene-4 866.
„ -1-cycloheptene-4-ol-3 867.
„ -1-cyclookten-4 882.
„ -1-cyclookten-4, Jodmethylat 882.
-7,7-bicyklo-(1,1,3)-heptanol-2-carbonsäure-2 927.
-7,7-bicyklo-(1,1,3)-heptanon-2 926.
-5,5-bicyklo-(0,1,2)-pentanon-4-carbonsäure-1 898.
-5,5-bicyklo-(0,1,2)-pentanon-3-dicarbonsäuren-1,2 898.
-5,5-bicyklo-(0,1,2)-pentanon-3-tricarbonsäure-1,2,4-ester 897.
-bornylamin 294.
-1,3-brom-5-cyklohexan 592.
-butylbornylammoniumjodid 295.
-chinit 593.
-2,4-chinol 844.
-3,4-chinol 845.
-2,2-cyklobutandicarbonsäure-1,3 279.
-2,2-cyklobutanessig-3-carbonsäure-1 459.
-1,3-cyklobutanon-2 453.
-1,2-cycloheptan 855.
-1,2-cycloheptandiol-1,2 855. 857.
-1,1-cyklohexadiën-2,5 779.
-1,1-cyklohexadiën-2,4 779.
-1,3-cyklohexadiën 268.
-1,4-cyklohexadiën 268.
-1,3-cyklohexadiën-1,3 780.
-1,5-cyklohexadiën-1,3 781.
-1,1-cyklohexan 307, **591**.
-1,2-cyklohexan 272, **592**.
Dimethyl-1,3-cyklohexan 264, 265, 268, 271, 272, 274, 290, 293, 294, 307, 308, **592**, 605.
„ -1,3-cyklohexan, aktives 592.
„ -1,4-cyklohexan 264, 268, 271, 272, 307, **593**.
„ -1,2-cyklohexancarbonsäure-4 696.
„ -1,3-cyklohexancarbonsäure-4 696.
„ -1,3-cyklohexancarbonsäure-5 699.
„ -1,2-cyklohexandicarbonsäure-1,4 712.
„ -1,3-cyklohexandicarbonsäure-1,4 712.
„ -1,5-cyklohexandicarbonsäure-1,3 711.
„ -5,5-cyklohexandion-1,3 677.
„ -2,5-cyklo-hexandion-1,4 677.
„ -1,1-cyklohexandion-3,5-carbonsäure-6 699.
„ -1,3-cyklohexanol-2 623.
„ -1,3-cyklohexanol-3 623.
„ -1,3-cyklohexanol-5 308, **624**.
„ -1,1-cyklohexanon-4 654.
„ -1,1-cyklohexanon-5 654.
„ -1,3-cyklohexanon-2 94, 308, 311, **654**.
„ -1,4-cyklohexanon-3 655.
„ -1,3-cyklohexen 274, 290, 294, **718**.
„ -1,3-cyklohexen-1-ol-3 728.
„ -cyklohexenon 99.
„ -1,3-cyklohexen-3-on-5 407.
„ -1,3-cyklohexen-6-on-5 311, **745**.
„ -1,2-cyklooktadiën 884.
„ -5,5-cyklopentadiën-1,3-dicarbonsäure-1,4 579.
„ -cyklopentan 238, 264, 269, 271, 290, 293, 294, 307, 308, **472**, **473**, 605.
„ -1,3-cyklopentancarbonsäuren-1 496.
„ -2,5-cyklopentancarbonsäuren-1 351.
„ -2,2-cyklopentandicarbonsäure-1,3 278, 279.
„ -1,3-cyklopentandicarbonsäuren-1,1 496.
„ -5,5-cyklopentandion-2,3-dicarbonsäure-1,4-äthylester 540.
„ -1,3-cyklopentanol-2 481.
„ -1,3-cyklopentanol-3 481.
„ -5,5-cyklopentanol-3-carbonsäure-1 899.
„ -1,3-cyklopentanon-2 269, **491**.
„ -5,5-cyklopentanon-3-carbonsäure-1 538, 899.

Dimethyl-2, 2-cyklopentantricarbonsäure-1, 3, 3 514.
„ -2, 2-cyklopentendicarbonsäuren-1, 3 571.
„ -1, 1-cyklopropan 264, 266, **429**.
„ -1, 1-cyklopropandicarbonsäure-2, 3 279, **439**.
cis-Dimethyl-1, 2-cyklopropandicarbonsäure-1, 2 279, **438**.
„ „ -1, 2-cyklopropandicarbonsäure-1, 2, Anilsäure 438.
Dimethyl-3, 3-cyklopropandicarbonsäure-1, 2 421.
„ -cyklopropylcarbinol **430**.
„ -1, 1-diamino-3, 5-cyklohexan 619.
„ -1, 5-diamino-1, 3-cyklohexan 619, 781.
„ -1, 2-dibromcykloheptan 857.
„ -1, 1-dichlor-3, 5-cyklohexadiën-2, 4 779, **802**.
„ -1, 1-dicyklohexyl-3, 3 603.
„ -dihydrophenylessigsäure 99.
„ -dihydroresorcylcarbonsäureester 89.
„ -2, 2-diketohydrinden 1033.
„ -fulven 577.
„ „ Diperoxyd 577.
Δ^4-des-Dimethylgranatanin 882.
2, 6-Dimethylhepten-5-nitril-1 223.
Dimethyl-1, 3-hexanon-5 4.
„ -3, 3-hexanon-4-carbonsäure 544.
„ -homophtalsäureïmid 817.
„ -hydroresorcin 306, **677**.
„ „ -resorcyläthylester 306.
„ -1, 2-isopropyl-3-cyklopentanol-5 483.
„ -1, 2-isopropyl-3-cyklopentanon-5 492.
„ -1, 2-isopropyl-3-cyklopenten-5 547.
„ -1, 2-isopropyl-3-cyklopenten-1-ons-5 556.
„ -1, 3-jod-3-cyklopentan 475.
„ -1, 2-keto-3-cyklobutan-1-carbonsäuren 463.
„ -1, 2-keto-3-cyklobutan-1, 2, 4-tricarbonsäureester 463.
„ -1, 1-oxy-2-cyklohexancarbonsäure-4 699.
„ -pentamethylen 95, 109.
„ -2, 2-pentamethylen-1, 3-dicarbonsäure 374.
„ -2, 2-phloroglucin 680.
„ -propylbornylammoniumjodid 295.
„ -tetrahydronaphtylalkin 1082.
„ trimethylen 241, 242, 281.
Dinitro-5, 6-dihydrocuminsäure 826.
„ -verbindungen 402.
Diosphenol 683.
Dioxy-4, 5-camphersäure 209, 53
β-Dioxycampholensäure 747.
Dioxy-1, 3-cyklohexandicarbonsä 672, **704**.
„ -1, 4-cyklohexandicarbonsä 707.
„ -dihydrocampholensäuren 220, **505**, **506**.
„ -diketopentamethylen 494.
α-α-Dioxyhexahydrisophtalsäure
Dioxy-1, 2-hydrinden 1027.
„ -hydroshikimisäure 690.
Dipentamethenyl 470.
Dipenten 114, 117, 118, 124, 1 357, 394, 790, **791**, 81
„ -dihydrobromid 120, 5
„ -dihydrochlorid 597, 5
„ „ -jodid 600.
„ -monohydrochlorid 793
„ -nitrosochloride 795.
„ „ -cyanid 795.
„ -tetrabromid 599, **731**.
Diphenyl-3, 4-cumyl-5-oxy-4-cykl hexen-2-on-1 850, 851.
3, 4-Diphenyl-5-cumyl-phenol-1 8
Diphenyl-2, 4-cyklobutanbismeth malonsäure 468.
„ -2, 4-cyklobutandiacrylsäure-1, 3 468.
„ -1, 2-cyklohexan 847.
„ -1, 2-cyklooktadiën 884.
„ -1, 2-cyklopentan 579.
„ -1, 2-cyklopentandiol-1,
„ -4, 5-cyklopentenon-2 5
„ -4, 5-oxy-5-cyklopentencarbonsäure-1 581.
„ -4, 5-oxy-5-cyklopentenessigsäure-1 581, 582.
„ -4, 5-oxy-4-cyklopentenessigsäure-1 581.
„ -dioxydihydrophenanthr 1113.
„ -dioxydihydrophenanthr α-Verbindung 1114.
„ -dioxydihydrophenanthr Anhydrid 1114.
β-Diphenyldioxyphenanthren 111
Diphenylfulven 323, 577.
„ -tetramethylendicarbons 244.
„ -3, 4-tetrendicarbonsäure 468.
„ -3, 4-tetrendicarbonsäure Anhydrid 469.
Disuberyl 854.
Diterenbenthyl 1110.
Diterpen aus Pimarsäure 1131.
„ „ Sandaracharz 1131.
Diterpene 1130.
Diterpilen 1131.
Dithio-2, 3-cyklobutantetracarbonsäure-1, 1, 4, 4 463.

·len 792.
ıydrofluoren 1106.
„ -reten 1108.
·naphten 609.
ş der Polarisationsebene 286.
ı 487.

E.

der zusammengesetzten (in-
:en) Symmetrie 342.
ydropicen 1120.
naphten 609.
rbarkeit der Ketone 253, 254.

:tol 636.
)n 868, 890, 917, 918.
n 874.

F.

:13, 318.
ffe, ortho-chinoïde 314.
para-chinoïde 314.
ı 160, 162, 163, 1020.
:chen 1021.
:hen 1021.
ıin 1017.
chocamphorol 1011.
-camphoron 161, 162, 163, 1015.
:hocamphoron 1015.
:arbonsäure 164, 165, 1017.
:ocarbonsäure 1018.
ocarbonsäure 1019.
enalkohol 551.
-amin 549, 559.
-säuren, α- und β- 160, 422, 568.
ıe 160, 162, 1015.
ıon 1015.
on 1015.
ıgruppe 1007.
ıitril 549.
ıitrimin 1017.
ıoxim 1010.
lalkohol 160, 163.
chylalkohol 1011.
chylalkohol 1011.
ylalkohol 1012.
lamin 160, 1010.
-bromid, tertiäres 1009.
-chloride 160, 1008.
-chlorid, sekundäres 1009.
„ tertiäres 1009.
-jodid, tertiäres 1009.
aminoheptamethylen 1095.
:ptamethylen 1095.
ketoheptamethylen 1095.
:it des Anhydridringes 377.
t 1107.

Filicinsäure 680.
Fluoren 328.
Formylfenchylamin 1010.
Fulvene 315, 322, 576, 577.

G.

Galipene 1125.
Geraniol 229, 230.
Geraniumsäure 235.
Geometrische Isomerie 336.
Geronsäure 770, 821.
Gesättigte Kohlenwasserstoffe, Bildung 389.
Grignardsche Reaktion 96, 97, 411, 424.
Gruppe des Cyklohexans 585.
„ „ Hexamethylens 585.
Guajin 1130.
Guajol 1130.

H.

Halogenderivate der Cyklopentane 474.
„ -nitrocampher 199, 975.
„ -verbindungen 400.
„ „ Bildung 397.
Heptachlor-1, 1, 2, 3, 4, 5, 6-cyklohexan 589.
„ „ -resorcin 33, 673.
„ -methylen 2, 27.
„ -naphten 108, 605.
„ „ -amin 105, 403.
„ „ -carbonsäure 105, 390, 507, 510.
„ „ -carbonsäureamid 403.
„ „ -chlorid 590.
„ „ -säure 510.
$\Delta^{1,3,5}$-Heptatriëncarbonsäure 302.
$\Delta^{1,3,6}$-Heptatriëncarbonsäure 302.
$\Delta^{1,4,6}$-Heptatriëncarbonsäure 302.
$\Delta^{2,4,6}$-Heptatriëncarbonsäure 302.
Hesperiden 790.
Hexabromcyklohexan 17.
„ „ -phloroglucin 679.
p-Hexachlorbenzoldichlorid 803.
Hexachlorcyklohexan 17, 586.
„ „ -1, 2, 3, 4, 5, 6-cyklohexan 588.
„ „ -cyklopenten-2-on-1 552.
„ „ „ -penten-3-on-1 551.
„ „ -o-diketo-R-hexen 33.
„ „ -2, 3, 4, 5, 6, 7-indenon 1038.
βγ-Hexachlorketo-R-penten 552.
Hexachlorketo-R-penten 33.
γγ-Hexachlorketo-r-penten 551.
Hexachlorpenten-3-oxy-1-carbonsäure-1 551.
„ „ -R-pentenoxycarbonsäure 33.
„ „ -phloroglucin 679.
„ -hydro-m-aminobenzoësäure 686.
„ „ -p-aminobenzoësäure 54, 687.

Hexahydroanthracen 1117.
„ „ „ -β-carbonsäure 1119.
„ „ -anthranilsäure 53, 352, **686.**
„ „ -anthron 1117.
„ „ -benzaldehyd 683.
„ „ -benzoësäure 38, 50, 51, 328, 424, **684.**
„ „ -benzol 19, 38, 49, 54, 57, 101, 104, 105, 106, 237, 283, 312, **471.**
p-Hexahydrobenzylamincarbonsäure 696.
Hexahydrocarvacrol 629.
„ „ -cuminsäure 699.
„ „ -cumol 595.
„ „ -cymol 5, 281, **595.**
„ „ -dioxy-2, 5-terephtalsäure-1, 4-ester 710.
„ „ -dioxyterephtalsäureester 709.
„ „ -homoisophtalsäure 710.
„ „ -isocymol 600.
„ „ „ -phtalsäure 48, 49, **703.**
„ „ „ -xylol 19, 102.
„ „ -mellitsäure 333, **714.**
„ „ -mesitylen 19, 102, 104, **594.**
„ „ -naphtalin 1045.
„ „ -1-oxy-4-toluylsäure 380.
„ „ -phenanthren 1111.
„ „ -phloroglucin 352.
„ „ -phtalsäure 46, 304, 305, 338, 371, 376, 383, **702.**
trans-Hexahydrophtalsäure 288.
„ „ „ „ Anhydride 288.
Hexahydropropiophenon 655.
„ „ -pseudocumol 103, 224, 353, **593.**
„ „ -pyromellitsäure 713.
„ „ -salicylsäure 52, 352.
„ „ „ „ -ester 53.
„ „ -terephtalsäure 35, 40, **44,** 309, 329, 330, 333, 382, 386, **704.**
„ „ -toluol 239.
„ „ -m-toluylaldehyd 683.
„ „ -1, 4-toluylsäure 733.
„ „ -o-m-toluylsäure 352.
„ „ -p-tyluylsäure 696.
„ „ -toluylsäuren 52.
„ „ -m-xylol 224.
„ „ -1, 2, 4-xylylsäure 228.
„ „ -xylylsäuren 696, 697.
„ -methylen 2, 27, 38, 49, 106, 108, 237, 255, 260, 328, 331, 334, **585.**
„ „ -alkohol 106.
„ „ -derivate 327.
„ „ -1, 3-dicarbonsäure 375.
„ „ -imin 249.
„ „ -keto̲ne, ungesättigte 92.
Hexanaphten 95, 104.
„ „ -carbonsäure 507,
„ -oxybenzol 15, 16, 30.
Hippursäure 17.
Hofmannsche Reaktion 403.
Homocamphansäure 534.
„ -campher̲säure 201, 206, 21 **533,** 889, 9
„ „ Nitril 534.
„ -isolauronamin 478.
Homologie 2, 3.
Homotanacetondicarbonsäure 4 909.
Homoterpenoylameisensäure 182
„ -terpenylsäure 121.
„ „ -methylketo
Humulen 1125.
„ Dihydrochlorid 1125.
„ Nitrosat 1125.
„ Nitrosochlorid 1125.
„ Tetrabromid 1125.
Hydrazine 406.
Hydrazinomenthan 406.
Hydrierung, aromatische 1073.
„ alicyklische 1073.
„ mit fein verteilten 409.
„ von Benzolcarbons 422.
α-Hydrinamin 1025.
β-Hydrinamin 1026.
Hydrinden 1023, **1024.**
„ -alkoholschwefelsäur 1036.
„ -β oder 2-carbonsäu 892, **1034.**
„ -dicarbonsäureester **1034.**
„ -glykol 1027.
„ -methylketoncarbons ester 892.
„ -oxybromid 1027.
„ „ -chlorid 1027.
α-Hydrindensulfonsäure 1025.
β-Hydrindensulfonsäure 1025.
α-Hydrindon 87, **1028.**
β-Hydrindon 890, **1030.**
Hydrindon-1 1028.
Hydrindon-2 1030.
Hydrindone 891, **1028.**
„ alkylierte 891.
Hydrindonnaphtencarbonsäure
Hydrobromcarvoxime 810.
„ „ -dihydrocarvon 890
„ -campherylessigsäure 53
„ „ -malonsäure
„ -chinon 34.
„ „ -tetracarbonsäure 713.
„ -chlorcarvoxim 173, **81(**
„ „ -limonennitrosochl 794.

)ulegensäuremethylester

'ate des Acenaphtens 1100.
„ Anthracens 1116.
„ Fluorens 1106.
„ Naphtindens 1105.
„ Phenanthrens 1106.
onsäure 682.
tsäure 333, 382, **714.**
santonin 069
italinverbindungen 59.
talsäuren 79.
toësäuren 76.
lsäure 18, 34, 45.
mellitsäure 776.
cin 306.
)nid 1069.
)nsäure 1068.
misäure 690.
)htalsäuren 39.
liden 873.
lidencarbonsäure 875.
aphocarbonsäure 533.
mphoronsäure 177.
iino-2-camphan 953.
„ -8-menthon 664, 665.
ronsäure 198.
in 1052.
-säure 1052.
ısäure 1065.

I.

pher 977.
, 3 1031.
l, 2, 3 1034.
891, **1035.**
nsäure-2 1039.
nid 1024.
38.
ter 1037.

olensäure 565.
„ Dibromid 565.
55, 339, 349, **645.**
.
.
ive 341.
arbonsäure 817, 818.
icarbonsäure 817, 818.
)86.

on 91, 413, **746.**
yklohexanol-1 625.
enthon 667.
in 943.
laurolakton 500.
151, 154, 997, **1002.**
hlorid 150.
ıydro-β-camphylsäure 902.

Isobutylcamphen 993.
„ „ -1-cyklohexanol-1 625.
„ „ -menthon 667.
„ -camphen **996,** 997.
„ -camphenilansäure 1004.
„ -campher 748.
„ „ -chinon 754.
„ „ -oxim 566.
„ „ -phoron 747, 748.
„ „ „ Oxaminooxim 747.
d-Isocamphersäure 287, **532.**
l-Isocamphersäure **531.**
r-Isocamphersäure 532.
Isocamphersäuren 515.
„ -campholakton 501.
„ -campholsäure 503, 504.
„ -camphoronsäure 177, 178, 184, 186, 970.
„ -cantharidin 941.
„ „ -säure 941.
„ -carveol 807.
„ -carvon 807.
„ -carvoxim **807** 810.
„ -cedrol 26.
„ -dehydrocamphersäure 573.
„ -desmotroposantonige Säure 1058.
„ „ „ -santonin 1056.
„ „ „ „ -säure 1056.
„ -fencholenalkohol 551.
„ -fenchylalkohol 1013.
„ -geronsäure 770, 821.
„ -hydromellitsäure 333, 382, **714.**
„ „ -pyromellitsäure 776.
„ -hyposantonin 1053.
„ „ „ -säure 1053.
„ -ketocamphersäure 177, 178, 184, 186.
„ -laurolen 357, **544.**
„ -lauronamin 478.
„ -lauronolid 699.
„ -lauronolsäure 90, 213, 214, 215, 216, 217, 219, 220, 225, 301, 561, **563,** 572, 697, 698.
„ „ Ester 564.
„ „ Amid 564.
„ „ Anilid 564.
„ -lauronsäure 90, 214, 354, **698.**
„ -lauronylalkohol 550.
d-Isomenthon 657, **659.**
Iso-l-menthylamin 616.
neo-Iso-l-menthylamin 616.
Isomerie 2.
Isonaphten 605.
„ -nitrosocampher 199, **958.**
syn-Isonitrosocampher 979.
anti-Isonitrosocampher 979.
Bis-Isonitrosocyklopentadiën 575.
Isonitrosodiketohydrinden 1031.
„ „ -α-hydrindon 1029.
„ -oktonaphten 606.
„ „ „ -chloride 606.
„ -oxime 246, 247, 248.

Isophenylessigsäure 84, 85.
α-Isophenylessigsäure 302.
β-Isophenylessigsäure 302.
γ-Isophenylessigsäure 302.
δ-Isophenylessigsäure 302.
Isophenylessigsäuremonohydrobromid 876.
„ -phorylamin 726.
„ -photosantonsäure **1062**, 1063, 1064.
„ „ „ -lakton 1062.
Isoprensäure 448.
Isopropenyl-1-cyklohexen-3 782.
„ „ -3-methyl-9-bicyklo-(1,3,3)-nonandiol-5, 7 1092.
„ „ -3-methyl-1-bicyklo-(1,3,3)-nonanol-5-on-7 1092.
„ „ -3-methyl-9-bicyklo-(1,3,3)-nonanol-5-on-7 896.
Isopropyl-3-cyklobutandicarbonsäure-1, 2 440.
„ „ -4-cyklohexadiëncarbonsäure-1 825.
„ „ -1-cyklohexancarbonsäure-4 699.
„ „ -5-cyklohexandion-1, 3 678.
„ „ -2-cyklopropancarbonsäure-1 434.
„ „ -3-methyl-9-bicyklo-(1, 3, 3)-nonan 1091.
„ „ -succinylbernsteinsäureester 146.
„ -pulegensäure 569.
„ -pulegol 231, **735**, 754.
„ -pulegon 750, 752, **754**.
„ -santinsäure 1053.
„ -santonige Säure 1058.
„ -santonin 1069.
„ -santonsäure 1070.
„ -terebenthen 792.
„ -thujen 142, 143, 144.
„ -thujon 143, 144 483, **555**.
„ „ -amin 143.
„ -triacetylchinid 693.
„ -valerylcampher 988.

J.

Japancampher 194.
Jod-2-camphan 950.
α-Jodcampher 968.
„ „ „ -α-aldehyd 983.
Jodcykloheptan 857.
„ „ -hexan 96, 391, **588**.
„ „ -hexanol 55, 391.
„ „ -pentan 391, **474**.
„ -formylcampher 969, **983**.
„ -hexamethylen 106.
Jodide, Darstellung 398.
Jod-4-menthan 617.
„ -2-nitro-2-camphan 951, **952**.
Jonen 821, 822, **1084**.
Jonegenalid 822.
Jonegendicarbonsäure 822.
Jongenogonsäure 822.
Jongenondicarbonsäure 822.
Joniregentricarbonsäure 817, 818, 822.
α-Jonon 234, 819, 820, 822, **823**.
β-Jonon 234, 819, 820, **823**.

K.

β-Ketocyklohexancarbonsäureester 53.
Ketocykloparaffine 86.
„ -dioxydihydro-β-camphylsäure 903.
„ -heptamethylen 253, **857**.
β-Ketoheptamethylencarbonsäureester 252.
Ketohexamethylen 37, 54, 56, 87, 648.
β-Ketohexamethylenmonocarbonsäureester 88, **688**.
Ketohydrindene 893, **1028**.
α- oder Keto-1-hydrinden 1028.
Ketoisocamphoronsäure 185.
Keton aus Pinen 932.
Ketone, Darstellung 411.
„ $C_nH_{2n-4}O$ 738.
„ der Cyklopropanreihe 431.
β-Ketonsäureester 254.
Ketopentamethylen 87, 252, 253, **487**.
β-Ketopentamethylencarbonsäureester 88.
Keto-β-santorsäure 1068.
„ -terpin **670**, 917.
β-Ketotetrahydronaphtalin 257, 1082.
„ „ „ -methylencarbonsäureester 252, **461**.
Kohlenoxydkalium 15.
„ -wasserstoff, $C_{11}H_{18}$, aus Carvenon 800.
„ „ $C_{11}H_{18}$, aus Dihydrocarvon 800.
„ -wasserstoffe, Bildung 389.
„ „ der Cyklohexanreihe, Bildung 391.
„ „ C_nH_{2n-2} und Derivate 541.
„ „ ungesättigte, Bildung 399.
„ -stoffachtring 884.
Kolophonium 1108.
Konfiguration bicyklischer Ringe 360.
„ der Kohlenstoffringe 327, 329.
Konowalowsches Verfahren zur Nitrierung 401.
p-Kresyl-1-cyklohexanol 625.
Krokonsäure 15, 16, 30, 239.
Künstlicher Campher 11.

L.

Laktonbildung 378.
„ bei alicyklischen Säuren 368.
Lävodesmotroposantonin 1056.

57, **543.**
ure 499, 561, **562.**
säure 562.
3.
hol 1128.
apher 1128.
47.
re 15, 16, 239.
8.
805.
hydrochloride 597.
114, 123, 357, **790.**
onohydrobromid 794.
„ „ -chloride 793, **816.**
trosochlorid 122, 295, **794.**
„ -cyanid 795.
trabromide 600.
642, **643.**
29, 230, 792.
hon 657.
. -oxim 657.

M.

e Rotation 296.
18, 34.
1-1(7), 2 786.
iën-1, 5 799.
iën-1, 8(9) 799.
ën-1, 3 788.
ën-1, 4 783.
ën-2, 4 786.
ën-2, 8(9) 796.
ën-3, 8(9) 796.
ën-6, 8(9)-on-2 807.
adiën 135.
adiën 147, **783.**
, synthetisches 783.
ie 113, **782.**
iëne 797.
ëne 783.
13, **617.**
600.
595.
rbonsäure-3 701.
ol-3, 4 722.
diol-1, 8 638.
liol-3, 4 637.
diol-3, 8 637.
ol-1 626.
ol-2 629.
ol-4 626.
on-2 667.
on-3 656.
on-2-ol-8 915.
non-5 670.
-2-diol-(8, 9) 741.
e 656.
-3-ol-4 722.
ole 116, 641, 732, 733, 735, 746.
iol-1, 4, 8 732.
iol-1, 8, 9 641.
Menthantriol-2, 8, 9 735.
p-Menthantriol-1, 2, 8 638, **639.**
„ „ -triol-1, 4, 8 638, **639.**
„ „ -triol-1, 8, 9 640.
„ „ -triol-2, 8, 9 **640**, 642.
Menthen 285, 615, 617, 626.
„ inaktives 723.
Menthen-1 723.
Menthen-2 723.
Menthen-3 723.
d-Menthen-3 719.
Menthen-4 722, 723.
m-Menthen 718.
Menthen-1-diol-6, 8 736.
„ -8(9)-dion-2, 6 814.
„ -glycol 721.
„ -nitrosochlorid 721.
Δ^{1}-Menthenol-8 729, 730.
$\Delta^{4(8)}$-Menthenol-1 131, 635, 732.
„ „ Acetat 789.
$\Delta^{8(9)}$-Menthenol-1 635, 733, 788.
„ „ Nitrosochlorid 733.
„ „ Urethan 733.
$\Delta^{8(9)}$-Menthenol-2 734.
$\Delta^{8(9)}$-Menthenol-3 735.
Menthen- -on-3 414.
-4-on-3 721.
o-Menthenon-3 749.
4-Menthenon 749.
Menthen-3-on-2 915.
Δ^{1}-Menthenon-3 750.
$\Delta^{1(7)}$-Menthenon-2 757.
Δ^{4}-Menthenon-2 750.
$\Delta^{4(8)}$-Menthenon-2 751.
Δ^{6}-Menthenon-2 **756**, 812.
$\Delta^{8(9)}$-Menthenon-2 757.
$\Delta^{8(9)}$-Menthenon-3 754.
Menthol 14, 114, 625, 626, **627.**
„ gewöhnliches 626.
„ inaktives 628.
d-Menthol 628.
l-Menthol 721.
p-Menthol, tertiäres 626.
Menthon 232, 351, 406, 626, **656**, 660, 661, 667.
d-Menthon 657.
„ -oxim 657.
i-Menthon 662.
l-Menthon 657, **658.**
Menthonitril 245, **663.**
Menthonisoxim 248, **663.**
„ -menthylhydrazin 617.
„ -oxim 245, 248, **663.**
Menthonylaldehyd 246.
„ -alkohol 245.
„ -amin 245.
Menthoximsäure 664.
Menthyläthyläther 285.
„ -amin 397, 406, **614**, 615.
„ „ tertiäres 617.
l-Menthylamin 616.
neo-l-Menthylamin 616.

Menthylbromid 598.
„ „ tertiäres 598.
„ -chlorid 596.
„ -4-cyanat 617.
„ -hydrazin 616.
„ -jodid 600.
„ -menthonhydrazon 406.
„ -xanthogensäure 721.
Mesitylchinol 845.
Metacampher 748.
„ -santonin 1069.
α-Metasantonin 1070.
β-Metasantonin 1070.
Metasantonsäure 1068, 1069.
„ -terebenthen 1131.
„ -terpin 638.
Methoäthylheptanolid 121.
Methode von Sabatier und Senderens 80, 404.
Methomenthen 725.
m-Methoxybenzalcampher 292.
p-Methoxybenzalcampher 292.
m-Methoxybenzylcampher 292.
p-Methoxybenzylcampher 292.
o-Methoxybenzylidenfenchylamin 1010.
p-Methoxybenzylidenfenchylamin 1010.
Methoxy-1-caronsäure 440.
5-Methoxydihydrocamphersäureester 530.
Methyl-1-acetyl-2-cyklohexan 656.
„ „ „ -2-cyklohexan-1 745.
„ „ „ -4-cyklohexan-1 746.
„ „ „ -cyklohexanon 741.
„ „ „ -4-cyklohexanon-2 759.
„ „ „ -2-cyklopenten-1 552.
„ -1-ätholyl-2-cyklohexan 624.
„ -1-äthyl-3-brom-3-cyklopentan 475.
„ „ „ -2-cyklohexan 594.
„ „ „ -3-cyklohexan 265, 290, 293, 294, **594**.
„ „ „ -4-cyklohexan 272.
„ „ „ -3-cyklohexanol-3 624.
„ „ „ -3-cyklohexen 290, 294.
„ -4-äthyl-2-cyklopentadiën 577.
„ -1-äthyl-2-cyklopentan 473.
„ „ „ -3-cyklopentan 293, 294, **473**.
„ „ „ -3-cyklopentanol-3 482.
„ „ „ -2-keto-3-cyklobutancarbonsäure-1 462.
„ „ „ -2-keto-3-cyklobutancarbonsäure-1, α-Säure 462.
„ „ „ -2-keto-3-cyklobutancarbonsäure-1, β-Säure 462.
„ „ „ -2-keto-3-cyklobutan-1, 2, 4-tricarbonsäureester 462.
„ -1-äthylon-4-cyklohexanol-2 641.
„ -1-allyl-4-cyklopentanon-3-carbonsäure-4-äthylester 289.
„ -aminocampher 977.
Methylamino-1-cyklohepten-4-
„ -1-amino-1-cyklohexan
„ „ „ -3-cyklohexan
„ „ „ -1-cyklopentan
„ „ „ -2-cyklopentan
„ „ „ -3-cyklopentan
β-Methyl-α-aminohydrinden 1
Methyl-4-benzal-5-fulvencarbo
pionsäure-2 579.
„ -1-benzoyl-2-cycloprops
säure 432.
„ -1-benzyl-2 (oder 4)-an
cyklohexan 849.
„ -1-bicyklo-(1, 3, 3)-nonai
„ „ „ „ -nonai
1091.
„ „ „ „ -nonai
on-7 8
„ -bornylamin 294.
„ -1-brom-3-cyklohexan 5
„ „ „ „ „ al
5
„ -3-camphan 959.
„ -camphenilol 1007.
„ -2-camphenpyrrol-3-carb
ester 977.
„ -campher 980.
„ „ -imin 963.
„ -1-chlor-1-cyklohexan 5
„ „ „ -3-cyklohexan 5
„ „ „ -1-cyklopentan 4
„ „ „ -2-cyklopentan 4
„ -cyklobutan 263, 266, 2
„ -cyklobutandicarbonsäur
279, **454**.
„ -3-cycloheptatriëncarbon
880.
„ -cyklohexadiën 268.
„ -1-cyklohexadiën-1, 3 77
„ -cyklohexan 3, 80, 239,
265, 267, 268, 269, 2
274, 275, 307, 308, 31
605.
„ -1-cyklohexancarbonsäur
„ „ „ „ -carbonsäu
„ „ „ „ -carbonsäur
„ „ „ „ -dicarbonsä
710.
„ „ „ hexandion-2, 3 67
„ -5-cyklohexandion-1, 3-di
säureester-4, 6 710.
„ -1-cyklohexanessigsäure-3
„ „ „ „ -malonsäure
„ „ „ „ -methanol-3
„ „ „ -hexanol-1 269, 62
„ „ „ -hexanol-3 269, 291
623, 650.
„ „ „ -hexanol-4 623.
„ -cyklohexanol-3 308.
„ -1-cyklohexanol-2-carbonsäu
641, 735.
„ -1-cyklohexanon-2 269, 649,

hyl-1-cyklohexanon-3 269, 291, 308, **650**, 652.
„ „ -hexanon-4 653.
thyl-1-cyklohexanon-3 291.
yl-1-cyklohexanon-3-carbonsäure-ester-4 661.
„ „ „ -3-diol-1, 2 653.
-cyklohexene 291, 293, 294, 716.
-1-cyklohexen-1 267, 311, 650, **717**.
„ „ -hexen-2 267, 271, 311, **717**.
-cyklohexen-3 274, **717**.
-1-cyklohexencarbonsäure-2 767.
„ „ „ -dicarbonsäure-3, 5 775.
„ „ -hexen-1-ol-3 728.
-cyklohexenone 740, 745.
-1-cyklohexen-1-on-3 5, **744**, 896.
„ „ „ „ Oxamino-oxim 745.
„ „ -hexen-1-on-4 745.
„ „ -hexen-5-on-2 650.
„ „ „ -1-on-3-carbonsäure-4-ester 414.
„ „ „ -1-on-3-carbonsäureester 768.
„ „ „ -1-on-3-dicarbonsäure-4, 6 775.
„ „ „ -1-methylcarbinol-2 728.
„ „ „ -1-methylcarbinol-4 728.
„ „ „ -4-tricarbonsäure-1, 3, 5 775.
-cyklohexylamin 81. **612**.
-4-cyklopentadiëncarbon-1-propionsäure-2 578.
-4-cyklopentadiënpropionsäure-2 578.
-cyklopentan 263, 264, 266, 267, 269, 271, 273, 307, 308, **471**, 472, 605.
„ „ -carbonsäure 417.
-1-cyklopentancarbonsäure-2 352, **495**, 510.
„ „ „ -carbonsäure-3 495.
„ „ „ -dicarbonsäure-3, 3 495.
-5-cyklopentandion-2, 3-dicarbonsäure-1, 4-äthylester 539.
„ „ -pentandion-2, 3-dicarbonsäure-1, 4-äthylester, Phenazinderivat 540.
-3-cyklopentanmethylidencarbonsäure-1 560.
-1-cyklopentanol-1 269, **480**.
„ „ -pentanol-2 269, **480**.
„ „ -pentanol-3 269, 290, 352, **481**.
Methylcyklopentanone 353, **471**.
„ -1-cyklopentanon-2 269, **490**, 554.
„ -1-cyklopentanon-3 269, 290, **490**.
d-Methyl-1-cyklopentanon-3 291, **490**.
Methyl-1-cyklopentanon-2-carbonsäure-äthylester-1 537.
„ -1-cyklopentanon-3-carbonsäure-4-äthylester 289.
„ -3-cyklopentanon-2-carbonsäure-äthylester-1 537.
„ -4-cyklopentanon-2-carbonsäure-ester-1 537.
„ -cyklopenten 293, **542**.
„ -1-cyklopenten-1 267, 273, **542**.
„ -1-cyklopenten-2 271, 273, 290, **542**.
„ -3-cyklopenten-1-carbonsäure-1 560.
„ -2-cyklopenten-2-dicarbonsäure-1, 3 570.
„ -1-cyklopenten-1-on-5 94, 324, **552**.
„ -cyklopropan 263, 264, 266, **428**.
„ -2-cyklopropancarbonsäure-1 434.
„ -1-cyklopropandicarbonsäure-2, 2 279, **437**.
„ -1-cyklopropandicarbonsäure-2, 3 279, **444**.
cis-Methyl-1-cyklopropandicarbonsäure-2, 3 438.
Methyl-1-cyklopropantricarbonsäure-1, 2, 3 444.
„ -1-cyklopropan-2, 3, 3-tricarbonsäure 419.
„ -1-cyklopropantricarbonsäure-2, 3, 3 444.
„ -1-cyklopropantricarbonsäure-2, 3, 3, Diäthylester 444.
„ -1-cyklopropantricarbonsäure-2, 3, 3, zweifach saurer Ester 444.
„ -1-cyklopropen-2-dicarbonsäure-2, 3 448.
„ -1-cyklopropen-2-dicarbonsäure-2, 3, Dibromid 448.
„ -dehydropentenmethylketon 552.
„ -1-diamino-1, 3-cyklohexan 619.
„ -1-dibromcyklohexan 591.
„ -1-dichlor-3, 3-cyklohexan 591.
„ -dihydrotrimesinsäure 830.
„ -2-diketohydrinden 316, **1033**.
„ -1-diphenyl-4, 5-cyklopentan 581.
Methylenbisacetylaceton 894.
„ -campher 980.
„ -cyklobutan 464.
„ -cycloheptan 872.
„ „ -hepten 98.
p-Methylendihydrobenzoësäuren 85, **871**.
Methylenbisdimethyldihydroresorcin 677.

Methylen-3-menthen-4, 8 800.
Methylfenchen 1012.
„ -fenchylalkohol 1012.
„ -granatonin 881.
o-Methylhexahydroacetophenon 656.
1,4-Methylhexahydroacetophenon 733.
Methyl-1-hexahydroanthracen 1117.
Methylhexamethylen 95, 237, **590**.
„ „ „ -carbonsäuren 297, 299, **694** ff.
„ -1-hexyl-3-cyklohexen-1-ol-3 728.
d-l-Methylhydrindamin 1026.
neo-d-l-Methylhydrindamin 1027.
γ-Methylhydrinden 1037.
3-Methylhydrinden 1037.
Methyl-1-hydrindencarbonsäure 1035.
„ -hydroresorcin 306.
„ „ -resorcyläthylester 306.
α-Methylinden 1037.
1-Methylinden 1037.
γ-Methylinden 891.
Methyl-3-indencarbonsäure-2 1040.
„ „ „ „ „ Dibromid 1040.
„ -1-isopropyl-4-cyklohexen 718.
„ -1-isobutyl-3-cyklohexen-1-ol-3 728.
„ -isopropenylcyklohexenol 232.
„ -2-isopropyl-5-bicyklo-(0,1,3)-hexanon-3 906.
„ -1-isopropyl-4-brom-2-cyklohexan 598.
„ -1-isopropyl-4-brom-3-cyklohexan 598.
„ -1-isopropyl-4-brom-4-cyklohexan 598.
„ -isopropylchinit 58.
1-Methyl-4-isopropylchinit 147.
Methyl-1-isopropyl-3-chlor-5-cyklohexan 600.
„ -1-isopropyl-4-chlor-3-cyklohexan 596.
„ -1-isopropyl-4-chlor-2-cyklohexan 597.
„ -1-isopropyl-3-cyklohexan 265, **600**.
„ -1-isopropyl-4-cyklohexan 80, **595**.
„ -1-isopropyl-3-cyklohexanol-5 624.
„ -1-isopropyl-3-cyklohexanon-6 670.
„ -1-isopropyl-4-cyklohexen-3 719.
„ -1-isopropyl-3-cyklohexen-1-ol-3 728.
„ -1-isopropyl-3-cyklohexen-6-on-5 748.
„ -1-isopropyl-4-cyklohexen-1-on-3--carbonsäure-6 769.
„ -1-isopropyl-5-diamino-1,3-cyklohexan 619.
„ -isopropyldibromcyklohexan 58.
Methyl-1-isopropyl-4-dichlor-3,3-hexan 597.
„ -isopropyldihydrobenzol
„ -1-isopropyl-4-dihydrocyn
„ -1-isopropyl-4-diketohexa methylen 147.
„ -1-isopropyl-3-hexen-6-on
„ -1-isopropyl-3-cyklopenta 482.
„ -1-isopropyl-3-cyklopenta 492.
„ -isopropylsuccinylbernste ester 58, 146.
„ -isopropyltetrahydrophen 1113.
„ -1-jod-3-cyklohexan 291.
„ -1-jod-3-cyklopentan 290.
„ -1-keto-3-cyklobutan-1-ca säure 463.
„ -1-keto-3-cyklobutan-1,2,- bonsäureester 463.
„ -1-keto-2-hydrinden 1031
„ -1-keto-3-pentamethylen
„ -menthon 667.
„ -1-methylen-3-cyklopenta **543**.
„ -4-methylen-5-fulvencarb propionsäure-2 579.
„ -1-nitro-1-cyklohexan 60
„ -1-nitro-1-cyklopentan 47
„ -nitrocyklopentan, sekun 476.
„ -norcaradiëncarbonsäure
„ -3-norcaradiën-2,4-carbon äthylester-7 921.
„ -3-norcaradiëncarbonsäur 922.
„ -1-oxy-3-cyklohexanessigs 695.
„ -1-oxy-3-cyklohexanpropi säure-3 695.
„ -1-oxy-2-methoessigsäure-
„ -pentamethylen 107, 10 **471**.
„ „ „ -carbonsäu 299, **495**.
„ -1-pentamethylenmethylc nol-2 482.
„ -1-pentamethylenmethylk
„ -1-phenyl-3-amino-5-cyklo 849.
„ -1-phenyl-3-cyklohexanol- 850.
„ -1-phenyl-3-cyklohexanon
„ -1-phenyl-3-cyklohexen-4 848.
„ -1-phenyl-3-cyklohexen-6- 850.
„ -1-phenyl-3-cyklohexenon-
„ -phenylfulven 577.
„ -1-propyl-4-cyklohexan 27
„ -1-propyl-3-cyklohexanol-

ayl-1-n-propyl-4-cyklopentanon-3-carbonsäure-4-äthylester 289.
[ethyltropan 864.
ethyltropidin 866, **875**.
ethyltetrahydrodiphenyl 848.
hyltetrahydroterephtalsäure 774.
„ „ -trimesinsäure 775.
-trimethenyldicarbonsäure 448.
„ „ „ asymmetrische 448.
ψ-Methyltropin 867.
ekulare Asymmetrie 340.
„ Dispersion 279.
ekulares Brechungsvermögen 279.
obrom-α-camphylsäure 900.
„ -cyklohexan 587.
„ -2-diketohydrinden 1032.
„ -pinsäure 460.
-chlorcamphen 1000.
„ -cyklohexan 586.
„ „ -penten 541.
„ „ -propan 427.
„ -tetrahydronaphtalin 1072.
„ -trimethylen 427.
-cyklische Verbindungen 426.
-nitronononaphtene 607.

N.

phtalintetrachlorid 1072.
phtene 8, 94, 99, 102, 105, 107, 109, 236, 326, **585**, **603**.
„ höhere 603.
phtenalkohol 1083.
„ -dichlorhydrin 1083.
„ -säuren 100, 104, **506**, 509.
Naphtochinonisoindondicarbonsäure-äthylester 1105.
obornylamin 954.
„ -carbimid 954.
trierung der Kohlenwasserstoffe 401.
trile 416.
itrobenzylbornylamin 294.
itrobenzylbornylamin 294.
ro-2-bornylen 952, **994**.
-2-camphan 402, **951**.
-camphan, sekundäres 952.
-campher 974.
itrocampher 975.
„ „ Anhydrid 975.
rocampholakton 500.
-4-chinol 844.
-chlor-2-camphan 949.
-cyklohexan 609.
„ -pentadiën 575.
-dekanaphtene 608, 609.
-desmotroposantonin 1055.
-fenchen 1017.
-fenchone 1016.
-5-hydrindon-2 1030.
der Nitro-2-inden 1036.
rokohlenwasserstoffe 393.
Nitromenthane 610.
„ -1-menthon 664.
„ -8-menthon 665.
„ -2-methyl-3-inden 1038.
„ -oxydesmotroposantonin 1056.
α-Nitrophellandren **787**, 812.
„ -verbindungen, sekundäre 402.
Nitrosomenthen 721.
„ -8-menthon 665.
„ -pinen 927, **935**.
bis-Nitrosopulegon 751.
Nitroterebenten 936.
„ -verbindungen, Bildung 401.
„ „ Reduktion 402.
Nomenklatur 2, 4, 6, 886.
Nononaphten 103, **606**.
„ Monochloride 606.
„ -alkohol 606.
„ -amin 607.
„ -carbonsäure 511.
„ -jodid 606.
„ -keton 607.
„ -säure 511.
Nononaphtylen 606.
Nopinon 367, **926**.
Nopinsäure 927.
Norcamphan 886.
Norcaradiëncarbonsäure **919**, 920.
„ „ -dibromid-2,5 920.
„ „ -ester 894.
„ -carbonsäuren, Synthesen von 893.
„ -carbonsäure-1-tetrabromid-2,3,4,5 920.
Norcaran 886, 888.
Nor-Dipenten 785.
Norpinan 886.
Norpinsäure 181, 373, **460**.

O.

Oktohydroanthracen 1100, **1116**.
„ „ -fluoren 1099, **1106**.
„ „ -inden **1023**, 1099.
„ „ -naphtalin **1045**, 1099.
„ „ -phenanthren 1099, **1111**.
„ -naphten 104, 105, 390, 393, **605**.
„ „ Monochlorid 605.
„ „ -alkohol 605.
„ „ -carbonsäure 511.
α-Oktonaphtenchlorid 605.
β-Oktonaphtenchlorid 605.
Oktonaphtendichlorid 605.
„ „ -säure 510.
„ -naphtylen 605.
Oxalsäuremethode von Zelinsky und Zelikow 395.
Oxaminocarvoxim **811**, 815.
„ -ketone 742.
„ -menthen 796.
„ -oxim des Methyl-1-cyklohexanons 653.

Oxaminooxim des Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexen-6-ons-5 799.
„ -oxime **405**, 742.
α-Oxyapocamphersäure 515.
o-Oxybenzylidenfenchylamin 1010.
p-Oxybenzylidenfenchylamin 1010.
Oxy-2-bornylen 994.
„ -1-brom-8-tetrahydrocarvon 917.
„ -cis-π-camphansäure 527.
„ -camphenilansäure 157, 158, **1005**.
„ -camphenon 754.
„ -campher 200, **978**.
α-Oxycampher 978.
α'-Oxycampher 978.
Oxycampheraminsäure 524.
α-Oxycamphersäure 212, **523**.
trans-π-Oxycamphersäure 526.
α-Oxycamphocarbonsäure 985, 986.
Oxycamphoceanlakton 565.
„ -caron 917.
„ -8-carvotanaceton 757.
α-Oxycyancampher 985.
Oxycyklobutan 451.
„ -1-cyklobutancarbonsäure 454.
α-Oxycykloheptancarbonsäure 84.
Oxy-1-cycloheptancarbonsäure 860.
„ -1-cyklohexancarbonsäure-1 684, **687**.
„ -2-cyklohexancarbonsäure-1 687.
„ -3-cyklohexancarbonsäure-1 687.
„ -4-cyklohexancarbonsäure-1 687.
„ -1-cyklohexandicarbonsäure-1,3 704.
„ -1-cyklopentancarbonsäure 31, **494**.
„ -2-cyklopentancarbonsäure-1 495.
„ -decylsäure 249.
„ -dihydrocampholensäure 505.
„ „ -campholytsäure 198, 215, 226, **498**.
„ „ -fencholennitril 1017.
„ -fenchensäuren 161, 162, 163, **1019**.
l-d-Oxyfenchensäure 1020.
d-l-Oxyfenchensäure 1019.
d-d-Oxyfenchensäure 1020.
Oxyfenchon 1017.
„ -hexahydrobenzoësäuren 38, **687**.
A-Oxyhexahydroxylylsäure 697.
B-Oxyhexahydroxylylsäure 697.
Oxyhomopinsäure 459.
„ -hydrinden 1025.
α- oder Oxy-1-hydrinden 1027.
Oxyisocamphoronsäure 177.
„ -jonolakton 820.
„ -lauronsäure 498, 499.
„ -methylencampher 199, 336, **981**, 988.
„ „ „ Äther 982.
„ „ „ Anhydrid 981.
„ „ „ Anilid 981.
„ „ „ Cyanhydrin 982.
„ „ „ Ester 982.
„ „ „ -nitril 982.
Oxymethylencampher Oxim 982.
„ „ „ -benzoat
„ -1-methyl-1-cyklohexancarbon säure-4 696.
„ -2-methyl-1-cyklohexancarbon säure-2 694.
„ -menthylsäure 661, 722.
„ -nitrile, Bildung 422.
„ „ der cis und trans-hexanol-4-dicarbonsä 1,4 705.
α-Oxypinsäure 181, **460**.
α-Oxysantonin 1048.
β-Oxysantonin 1048.
γ-Oxysantonin 1048.
δ-Oxysantonin 1048.
Oxysuberancarbonsäure 860.
„ -tetrahydrocarvon 128.
„ -3-trimethyl-2,2,3-cyklopenta bonsäure-1 498.
„ -4-trimethyl-2,2,3-cyklopenta bonsäure-4 499.

P.

Paracajeputen 1131.
„ -camphersäure 529.
„ „ Anhydrid 52
„ -inden 1035.
„ -santonid 1070.
„ -santonsäure 1070.
Patschulen 1127.
Patschulialkohol 1127.
„ -campher 1127.
Perchlorinden 1037.
„ -hydroacenaphten 1099, 1100
„ „ -anthracen 1100, 1116.
„ „ -cadinen 1122.
„ „ -fluoren 1099, **1106**.
„ „ -phenanthren 1099, 11
„ „ -picen 1100, **1120**.
„ „ -reten 1100, **1107**.
Perseït 717.
Pentabrom-1,2,8,9,9-menthan 7
„ „ -methyl-4-chinol 846.
„ „ -phloroglucin 679.
„ -chlorresorcin 33.
„ -dekanaphten 609.
„ „ „ -säure 511.
„ -methyl-1,1,2,2,4-aminoät cyklopentan 478.
„ „ -1,3,3,4,4-cyklope ol-2 549.
„ -methylen 2, 27, 109, 47
„ „ -carbonsäure 94 299, **494**.
1,2-Pentamethylendicarbonsäu **512**.
Pentamethylen-1,2-dicarbonsäu 370, 383, **512**.
„ „ -1,3-dicarbonsäu 386, **513**.

ıtamethylen-1,1,2,2-tetracarbonsäure 370, **512**.
„ „ tetracarbonsäureester 25, **512**.
„ „ -1,2,4-tricarbonsäure 370, **535**.
ntanthren 1101.
ntaoxy-1,2,4,5,6-cyklohexancarbonsäure-1 691.
Pentylol-1-cyklohexancarbonsäure-2 701.
ellandren 136, 138, 140, 142, 668, 786.
'hellandren **787**, 803, 812, 813.
„ Nitrite 787.
hellandren 787.
ellandrennitrite 788.
„ -nitrosit 668.
ınantroxylenphenylaceton 1115.
„ „ Dibromid 1115.
ınenyltribenzoësäure 469.
ınetyl-1-cyklopropancarbosäuren 450.
ınose 17, **647**.
ınyl-1-acetyl-2-cyklohexancarbonsäure-2-ester 851.
„ -1-acetyl-2-cyklohexanon 851, 852.
„ -2-camphan 948.
„ -cyklobutadiën 469.
„ -1-cyklobutantricarbonsäure-2,3,4 469.
„ -cyklobuten 469.
„ „ -hexan 846.
„ -1-cyklohexancarbonsäure-2 852.
„ -1-cyklohexancarbonsäure-4 853.
Phenylcyklohexancarbonsäure 853.
ınyl-5-cyklohexandiol-1,3 847.
„ -5-cyklohexandion-1,3 847.
„ -5-cyklohexandion-1,3-dicarboxäthyl-4,6 847.
„ -1-cyklohexanol-1 625.
„ -3-cyklopentanon-1-carbonsäure-4 583.
„ -cyklopentanondicarbonsäure 583.
„ -1-cyklopropandicarbonsäure-2,3 449.
„ -1-cyklopropandicarbonsäure-2,3, Anhydrid 449.
„ -1-cyklopropantricarbonsäure-2,2,3 449.
„ -dihydroisolauronolsäure 583.
„ „ „ „ Chlorid 584.
„ „ -resorcin 847, 852.
„ „ -resorcylsäureester 89.
„ -4-diketo-1,2-cyklopentandicarbonsäure-3,5-diäthylester 583.
„ -diketohydrinden 316.
ıenyl-α γ-diketohydrinden 893.
Phenyl-1-o-diphenylen-2,3-cyklopentanon 1115.
„ -fulven 577.
α-Phenylhydrindon 892.
γ-Phenylhydrindonessigsäurelakton 1041.
Phenylhydroresorcin 306.
„ „ -resorcyläthylester 306.
γ-Phenyl-α-indon-β-essigsäure 1040.
Phenylierte Cyklohexenoncarbonsäuren 854.
Phenyloxyhomocampholsäure 584.
1-Phenyltrimethylen-2,3-dicarbonsäureester 370.
Phloroglucin 34, **678**.
„ -glucine, alkylierte 679.
„ -glucintricarbonsäureester 38, **712**.
„ -glucit 54, **638**.
Photosantonid 1061.
„ -santonin 1061.
„ -santonsäure **1061**, 1063.
„ „ „ -lakton 1061.
Physikalische Eigenschaften der alicyklischen Verbindungen 262.
Piceanring 183.
α-Pimelinsäure 16.
Pinan 924.
„ -diol-2,3 925.
„ -gruppe 886, **924**.
Pinen 28, 111, 150, 165, 170, 172, 244, 367, 381, 410, 461, 886, **928**.
d-Pinen **928**.
l-Pinen 285, **928**.
i-Pinen 929.
Pinendibromid 933.
„ -glykol 173, 174, **925**.
„ -hydrobromid 949.
„ „ -chlorid 28, 150, 167, 395, **948**.
„ „ -jodid 950.
„ -nitrolamine 934.
„ „ -amylamin 935.
„ „ -benzylamin 935.
„ „ -piperidin 935.
„ „ -propylamin 935.
„ -nitrosit 935.
„ -nitrosobromid 934.
„ „ -chlorid 173, **934**.
„ „ -cyanid 935.
Pinenol 937.
Pinenon 937.
Pinenphtalimid 937.
Pinit 646.
Pinocampholensäure 568, **927**.
„ -camphon 927.
„ -camphorylalkohol **747**.
„ -camphylamin 927.
Pinol 119, 168, 169, 172, **737**, 925.
„ -dibromid 737.
„ -glykol 168, 172, 176, **643**.

Pinolhydrat 168, **736.**
„ -bis-nitrosochlorid 738.
Pinononsäure 175, **461.**
Pinonsäure 175, 177, 178, 180, 185, **458,** 746, 782.
Pinophoron 746.
Pinoylameisensäure 182, 185, **458.**
Pinoylameisensäure, Phenylhydrazon 459.
Pinsäure 180, **459.**
Pinylamin 936.
Piperidylcyklopenten 541.
Piperonalcampher 292.
Piperonylcampher 292.
Polycyklische Verbindungen 1098.
„ -methylene 1.
„ -terpene 1120.
Primäre Hydrazine 392.
Propionylcampher 988.
„ -2-diketohydrinden 1033.
„ -fenchylamin 1010.
i-Propylbornylamin 294.
n-Propylbornylamin 294.
Propylcyklohexan 272.
n-Propylcyklohexan 265, **595.**
Propyl-1-cyklohexanol-1 625.
„ -menthon 667.
Pseudobromide 845.
„ -carvestren 111.
„ -jonon 233, 234, **819,** 820.
„ -nitrocamphan 952.
„ -pelletierin 881.
„ -phellandren 139, **786.**
„ -phenole 845.
„ -phenylessigester 919.
„ „ „ -säure 83, 84, **919.**
„ -pinen 111, **930.**
„ -terpene 111.
„ -tolylessigester 921.
Pulegen **546,** 555.
„ Nitrosochlorid 546.
„ -aceton 753.
„ -malonsäure, Dilakton 753.
„ -nitrolpiperidid 555.
„ -nitrosochlorid 555.
„ -olid 569.
Pulegenon 547, **555.**
„ -oxim 547, 555.
Pulegensäure 546, 555, **569,** 753.
„ „ Nitril 569.
„ „ Oxylakton 569.
Pulegon 95, 356, 382, 651, 750, **751,** 752.
„ Hydrochlorid 751.
„ „ -bromid 751.
„ -amin 726.
„ -dioxim 620, **751.**
„ -hydroxylamin 751.
„ -oxim 664.
„ -säure 546.
„ -semicarbazid 751.
Pulenon 655.
Pulsatillencampher 942.
Pyreopentylen 574.
„ Kaliumverbindung 5

Q.

Quebrachit 647.
Quercinit 647.
Quercit 14, **644.**
l-Quercit 645.

R.

Relative „Asymmetrie“ 334.
Resorcin 33.
Rhodinal 229, 246.
Rhodizonsäure 15, 16, 30, **681.**
Ringförmiger Kerne, Bildungswärme 29.
Ringketone 86, 89, 92, **411** ff.

S.

Sabinen 192, 194, **911,** 913.
„ -alkohol 194, **912,** 913.
„ -glykol 193, **911,** 913.
„ -keton 193, 194, **912,** 913.
„ -säure 193, **912,** 913.
Sabinol 192, **909,** 923.
„ Essigester 910.
„ -glycerin 192, **910.**
Sadebaumöl 192.
Salven 912.
Santalal 1128, 1129.
Santalen 1128.
α- und β-Santalen 1128, 1129.
Santalole 1128, 1129.
Santinsäure 1053.
Santonaminsäureäthylester 1165.
Santonid 1170.
Santonige Säure 1049, **1057.**
d-Santonige Säure 1057.
l-Santonige Säure 1058.
r-Santonige Säure 1058.
Santonin 1045, **1046,** 1051.
„ -amin 1052.
„ -säure 1052.
Santonon 1050.
Santonsäure **1064,** 1066.
Santoren 1068.
Santoron 1068.
„ -säuren 1067.
α-Santorsäure 1066.
β-Santorsäure 1066.
Schmelzpunkt 276.
Scyllit 647.
Sedanolid 765, **767.**
Sedanolsäure 765, **767.**
Sedanonsäure 701, 765, **767.**
Sesquiterpenalkohole 1121.
Sesquiterpene 1121.

, bicyklische 1122.
olefinische 1121.
einzelne weniger untersuchte 1126.
tricyklische 1125.
359, 690, **764**, 765.
33.
119, 169, 174, **736**.
842, **643**.
orie v. Baeyers 26.
rhältnisse der Polyethylenkerne 328.
ewicht 270.
88.
klan 1022.
klanon-1 1022.
der alicyklischen Ver- 327.
ormen 333, 346.
graphische Darstellung

propancarbonsäure 450.
„ „ Amid 450.
„ „ Dibro- 50.

nsäure 861.
iure 98, **872**.
ter 98.
ethylester 872.
34, 86, 94, 247, 253, 257, **57**, 858.
859.
1 859.
862.
l 240, **856**.
855.
omid 863.
238.
stoff 857.
teinsäure 55, **707**.
„ -ester 35, 105, 07, 708.
obernsteinsäure 343.
ersäure 528.
ncarbonsäure 567.
säure 213, **571**, 572.
406.
125, 127, 129, 357, 381,

ydrobromid 601, **798**.
„ -jodid 601, **798**.
ydrochlorid 601, **798**.
osochlorid 798.
abromid 601, **798**.
109.
yklischer Verbindungen .
ocyklischer Verbindungen .

T.

α-Tanacetketocarbonsäure 440.
Tanacetketonsäuren 188, 191.
α-Tanacetogendicarbonsäure 188, 189, **440**, 909, 913.
Tanaceton 142, 186, 286, 440, **903**, 904.
„ -alkohol 187, **907**.
„ -säuren 188.
Tanacetophoron 441.
Tartrophtalsäure 353.
Tereben 11, 12.
Terebenthen 12, 165.
Terebinsäure 12.
Terecamphen 12, 147, **998**.
Terephtalsäure 11, 18.
Terpene 10, 13, 109, 112.
„ bicyklische 112, 147.
„ homologe 800.
„ monocyklische 112, 114, **782**.
Terpentinöl, 8, **929**.
„ aktivierte 933.
„ amerikanisches 929.
„ französisches 930.
Terpentinsäure 11.
Terpenylsäure 120.
Terpilen 13, 783, 792.
Terpin 11, 115, 118, 120, 124, 125, 129, 167, 230, 394, 410, **632**, 635.
cis-Terpin 634.
trans-Terpin 633.
Terpin der m-Dihydrocymolreihe 799.
Terpineol 5, 6, 114, 115, 117, 119, 120, 124, 125, 168, 173, 230, 381, 635, 668, **729**, 730, 789, 816.
„ gewöhnliches 729, 730.
„ -dibromid **731**, 737, 806.
„ -nitrolanilin 731.
„ „ -methylamin 785.
„ „ -piperidin 731.
„ -nitrosochlorid 731.
Terpinen 132, 134, 636, **783**, 784, 792.
„ -nitrolamin 785.
„ „ -piperidin 785.
„ -nitrosit 785.
Terpinhydrat 11, 230, 410, **634**.
Terpinolen 129, 131, 636, **789**, 790.
„ Tetrabromid 790.
Tetrabrom-2, 3, 5, 6-äthyl-4-chinol 845.
„ -cyklohexan 587, 588.
„ „ -pentan 474.
„ -p-kresol-pseudobromid 846.
„ -2, 3, 5, 6-methyl-4-chinol 844.
„ -2, 2, 5, 5-tetraketocyklohexan 681.
Tetrachlorcyklohexan 586.
„ -2, 3, 5, 6-cyklohexandion-1, 4 34, **674**.
„ -1, 2, 3, 4-cyklopentan 474.
„ -diketo-R-penten 34.
„ -menthan 598.

Tetrachlor-2, 2, 5, 5-tetraketocyklohexan 681.
Tetradekanaphten 609.
„ -hydroacenaphten 1099, **1101.**
1, 4-Tetrahydroacetophenon 733.
ar-Tetrahydro-α-äthylnaphtylamin 66.
Tetrahydro-1, 5-aminonaphtol 69.
ac-Tetrahydro-1, 5-aminonaphtol 1074.
Δ^3-Tetrahydroanilin 405.
Tetrahydroanthracen 1100, **1117.**
„ „ „ -β-carbonsäure 1119.
„ „ -benzoësäuren 17, 35, 49, 53, 328, 423, **762.**
Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure 763.
Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure 5, 338, 358, **763.**
Δ^3-Tetrahydrobenzoësäure 763.
Tetrahydrobenzol 30, 54, 56, 57, 283, 298, 312, 396, **715.**
„ „ -carbazol-p-carbonsäure 689.
„ „ -carveol 116, 136, **629, 787.**
„ „ -carvon 249, **667,** 787.
„ „ -carvylamin 116, 136, **787.**
„ „ -chlorcymol 802.
„ „ -dioxyterephtalsäureester 709.
„ „ -eucarveol 919.
„ „ -eucarvon 859, 860.
„ „ -eucarvylamin 919.
„ „ -isolauronsäure 698, 699.
„ „ „ -phtalsäure 772.
Δ^2-Tetrahydroisophtalsäure 773.
Δ^3-Tetrahydroisophtalsäure 773.
Δ^3-Tetrahydroisophtalsäure-3, 4-dibromid 773.
Δ^4-Tetrahydroisophtalsäure 773.
Tetrahydronaphtalin 73, **1071, 1072,** 1099.
ar-Tetrahydronaphtalin-α carbonsäure 1083.
Tetrahydronaphtalin-β, β-dicarbonsäure 1084.
„ „ „ -tetracarbonsäureester 419.
„ „ „ -tetrol 1083.
„ „ -naphtalsäure 79, **1089.**
ar-Tetrahydro-α-naphtochinon 71, **1080.**
Tetrahydro-α-naphtoësäure 77, 301, 305, **1083.**
Tetrahydro-β-naphtosäure 77, 302, 305, **1083.**
ar-α-Tetrahydronaphtohydrochinon 1080.
ac-Tetrahydro-β-naphtol 70, 73, **1079.**
ar-Tetrahydro-β-naphtol 71, **1080.**
„ „ „ -α-naphtol 1080.
Tetrahydronaphtole 72, 1079, 1080.
„ „ -naphtolen 255.
„ „ -naphtylamin 255.
ac-Tetrahydro-α-naphtylamin 60, 62, 64, 65, **1073.**
ac-Tetrahydro-β-naphtylamin 61, 62, 64, 65, **1074.**
ar-Tetrahydro-α-naphtylamin 61, 62, 65, 66, 71, **1076.**
ar-Tetrahydro-β-naphtylamin 61, 62, 66, **1077.**
Tetrahydronaphtylenchlorhydrin 75.
ac-Tetrahydro-1, 2-naphtylendiamin 1078.
ar-Tetrahydro-1, 2-naphtylendiamin 1078.
„ „ „ -1, 4-naphtylendiamin 1079.
ac-ar-Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin 61, 63, 338, 1078.
Tetrahydronaphtylendiamine 67, 69, **1078.**
„ „ „ -m-glykol 1082.
„ „ -o-naphtylenglykol 75, **1081.**
„ „ „ „ „ Chlorhydrin 1081.
„ „ -naphtylenoxyd 1081.
α-Tetrahydronaphtylhydrazin 1077.
Δ_1-Tetrahydro-2-oxyterephtalsäure 706.
Tetrahydrophenanthren 1099, **1113.**
„ „ -phenol 55.
Δ^3-Tetrahydrophenol 728.
Δ^1-Tetrahydrophtalanilsäuren 771.
„ „ „ „ -säure 255, 301, 332, **771.**
Δ^2-Tetrahydrophtalsäure 301, 305, **771.**
Δ^4-Tetrahydrophtalsäure 301, 376, **772.**
Tetrahydrophtalsäuren 46, **771.**
„ „ -pinen 949.
„ „ -reten 1099, **1113.**
„ „ -salicylsäure 52.
„ „ -terephtalsäuren 39, 41, 43, 44, 255, 313, **774.**
Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure 301, 356, **774.**
Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure 356, **774.**
Tetrahydro-o-toluylsäure 767.
Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure 768.
Δ^2-Tetrahydro-p-toluylsäure 768.
Tetrahydrotrimesinsäure 775.
„ „ -uvitinsäure 775.
„ „ -m-xylol 224, **543.**
„ „ -xylylsäure 769.
„ „ -p-xylylsäure 769.
1, 3, 7, 7-Tetramethylbicyklo-(1, 2, 2)-hexan 959.
Tetramethyl-1, 2, 2, 3-cyklopentancarbonsäure-3 **301, 501.**
„ „ -1, 1, 2, 4-cyklopentanon-3 492.
„ „ -diamino-1, 4-cyklohepten-2 866.
„ -methylen 2, 27, 244, **450.**
„ „ -äthylcarbinol 452.
„ „ -äthylketon 298.
„ „ -carbonsäure 287, 296, **454.**

ıethylen-1, 1-dicarbonsäure 22, 23, **453**.
„ -1, 2-dicarbonsäure 298, 370, 376, 383, **455**.
„ -1, 3-dicarbonsäure 373, 386, **456**.
„ -ketone 251.
„ -methylamin 28, 451, **452**.
„ „ -carbinol 452.
„ „ -keton 298.
„ -phenylcarbinol 452.
„ -ring 244.
phenylcyklopentadiën 580.
„ -1, 2, 3, 4-cyklopentan 580.
terebenthen 1132.
„ „ Dihydrobromid 1132.
„ „ „ -chlorid 1132.
terpene 1132.
endicarbonsäure 372, **456**.
ie der Ringschließung und der pelten Bindung 26.
ɔrneol 973.
ımpher 973.
ırboxylmalonsäureester 463.
ketonsäuren 188.
-menthen 547.
-menthol 145, **483**, 547.
-menthon 145, **492**, 556.
n 143, 186, 282, **907**.
jen 191, 907, **908**.
jen 191, 907, **908**.
n 142, 186, 189, 190, 282, 286, 440, 668, **903**, 904, 906, 915.
jon 904.
jon 905.
ntribromid 906.
lalkohol 143, 187, 282, 905, **907**.
-amin 282, **907**.
-chlorid 908.
-methyläther 282.
omenthen 725.
-menthol 628.
momenthol 628.
l 264.
ɛtylchinid 693.
ızoyl-1, 2, 3-cyklopropane 432.
ɔm-2, 2, 4-cyklopenten-4-dion-1, 3 558.
-2, 4, 5-cyklopenten-4-dion 557.
-dihydro-α-camphylsäure 900.
-3, 5, 6-dimethyl-2, 4-chinol 845.
-fenchon 1009.
-1, 2, 8-menthan **731**, 806.
-1, 4, 8-menthan 599, 732.
-Tribrommenthan 734.
ɔmphloroglucin 679.
-α-santonin 1071.
inoyl 689.
lorbromtriketohexamethylen 678.
-campher 966.

Trichlor-1, 3, 5 (?)-cyklohexan 586.
„ -1, 2, 4-cyklopentan 474.
„ -2, 2, 5-cyklopenten-4-dion-1, 3 558.
„ -2, 4, 5-cyklopenten-4-dion-1, 3 558.
„ -diketopentamethylenoxycarbonsäure 681.
„ -menthan 598.
„ -2, 2, 3-oxy-1-hydrindencarbonsäure 1035.
„ -2, 5, 5-tetraketocyklohexan 681.
„ -triketopentamethylen 681.
Tricyan-1, 2, 3-cyklopropan 447.
„ -1, 2, 3-cyklopropan-1, 2, 3-tricarbonsäureäthylester 446.
Tricyklen 933.
Tricyklische Verbindungen 1098.
α-Tricyklodekan 1132.
β-Tricyklodekan 1133.
Tricyklodekane 1132.
„ -dipentenpentanon 324, **489**.
1, 2, 4-Triketocyklohexan 678.
1, 3, 5-Triketocyklohexan 678.
αβγ-Triketohydrinden 893, **1034**.
Triketo-1, 2, 3-oktohydrophenanthrenhydrazon 1113.
„ -santonsäure 1071.
Trimethyl-1, 1, 2-acetyl-3-cyklopenten-2 555.
„ -1, 4, 4-amino-2-cykloheptan 919.
„ -1, 3, 3-amino-5-cyklohexen 726.
„ -1, 1, 2-aminomethyl-3-cyklopentan 478.
„ -2, 6, 6-bicyklo-[1, 1, 3]-heptan 924.
„ -2, 7, 7-bicyklo-[1, 1, 3]-heptan-2 931.
„ -2, 7, 7-bicyklo-[1, 1, 3]-heptanon-3 927.
„ -3, 7, 7-bicyklo-[0, 1, 4]-heptanon-2 914.
„ -2, 7, 7-bicyklo-[1, 1, 3]-heptenamin-3 936.
„ -3, 7, 7-bicyklo-[0, 1, 4]-hepten-3-on-2 918.
„ -2, 7, 7-bicyklo-[1, 1, 3]-hepten-1-on-3-oxim 936.
„ -2, 5, 5-bicyklopentancarbonsäure-1 899.
„ -2, 5, 5-bicyklopentandicarbonsäure-1, 2 899.
„ -2, 5, 5-bicyklopentantricarbonsäureester 899.
„ -1, 5, 5-bicyklo-[0, 1, 2]-penten-2-carbonsäure-2 900.
„ -bornylammoniumjodid 295.
„ -1, 2, 2-brom-1-cyklopentancarbonsäureester-3 501.
„ -2, 4, 6-chinol 845.

Trimethyl-1,4,4-cycloheptadiën-1,5 874.
„ -1,4,4-cycloheptadiën-5,7-on-2 918.
„ -1,4,4-cycloheptanon-2 859.
„ -1,4,4-cyclohepten-5-on-2 870.
„ -1,3,5-cyclohexadiën-1,3 782.
„ -1,2,4-cyclohexan 353, **593**, 607.
„ -1,3,3-cyclohexan 264, 274, 307, **594**.
„ -1,3,5-cyclohexan 264, 268, 271, **594**.
„ -1,1,2-cyclohexandion-3,5-carbonsäure-2-ester 700.
„ -1,1,3-cyclohexanol-4 624.
„ -1,1,3-cyclohexanol-5 624.
„ -1,2,4-cyclohexanol-3 624.
„ -1,3,3-cyclohexanon-5 655.
„ -1,3,3-cyclohexanon-6 655.
„ -1,3,4-cyclohexanon-2 655.
„ -1,4,4-cyclohexanon-3 655.
„ -cyclohexanon (aus Geraniolen) 655.
„ -1,1,2-cyclohexanon-4- (oder -6-)carbonsäure-2 700.
„ -1,1,3-cyclohexen 274, **718**.
„ -1,1,3-cyclohexen-3-on-5 413.
„ -1,1,5-cyclohexen-4-on-3 762.
„ -1,3,3-cyclohexen-6-on-5 746.
„ -1,2,2-cyclopentandicarbonsäure-1,3 279, 301.
„ -2,2,3-cyclopentandicarbonsäure-1,3 515.
„ 1,2,2-cyclopentandicarbonsäuren 278.
„ -2,2,3-cyclopentanessigsäure-1 504.
„ -2,2,3-cyclopentanol-5-carbonsäure-3 499.
„ -2,3,3-cyclopentanon-1 491.
„ -4,5,5-cyclopentanon-1 491.
„ -2,2,3-cyclopentanon-1-carbonsäure-3 538.
„ -1,1,2-cyclopentanmethylcarbinol-3 550.
„ -2,2,3-cyclopentanpropion-1-carbonsäure-3 534.
„ -2,2,3-cyclopenten-3-carbinol-4 550.
„ -2,2,3-cyclopenten-3-carbonsäure-1 561.
„ -2,2,3-cyclopenten-3-carbonsäure-4 561.
„ -2,2,3-cyclopenten-4-carbonsäure-3 561.
„ -2,2,3-cyclopenten-5-carbonsäure-3 561.
„ -2,2,3-cyclopenten-5-dicarbonsäure-1,3 573.
Trimethyl-1,1,2-cyclopenten-2-m carbinol-3 549.
„ -1,1,2-cyclopropan 26 **430**.
„ -1,2,3-cyclopropan 26 **430**.
„ -1 2-dichlor-3,5-cykl diën-2,4 802.
„ -dicyklododekatriën 10
α,β,β-Trimethylketopentamethyl
Trimethyl-1,1,5-methylal-6-cy hexene 759.
„ -1,7,7-norcamphanon-
„ -4,7,7-norcaranon-5 8
„ -4,7,7-norpinen-3 887.
„ -1,1,5-tetrahydrobenz hyd-2 761.
„ -1,1,5-tetrahydrobenz hyd-6 759.
„ -trimethylen 242, **42**
„ -1,1,2-trimethylen 28
„ -1,2,3-trimethylen 28
Trimethylen 2, 22, 27, 241, 2 **426**.
„ -äthylenglykol **430**.
„ -carbinol **428**.
„ -carbonsäure 25, 2 297, **433**.
„ -dicarbonsäure **376**.
„ -1,1-dicarbonsäure **434**.
„ 1,2-dicarbonsäure 2 **436**.
„ -1,2-dicarbonsäure 298.
„ -gruppe 426.
„ -methylamin 305,
„ -ring 243.
„ -1,1,2,3-tetracarb 369, **446**
„ -1,1,2-tricarbonsäu
„ -1,2,3-tricarbonsäu 352, 369, **442**.
„ -1,2,3-tricarbonsäu 83.
Trinitro-2,5,6-p-menthen-1 724.
„ -tetrahydrocymol 140.
1,3,5-Trioxycyclohexan 54.
Trioxy-2,4,5-cyclohexancarbon 690.
„ -2,4,5-cyclohexen-6-ca säure-1 765.
„ -dehydroiren 817, 818.
„ -dihydro-α-camphylsäure
„ -hexahydrocymole 21, 1 641, 668, 735, 925.
Triphenylcyclopentadiën 580.
„ -1,2,4-cyclopentan 5
Tricyklotrimethylenbenzol 110
Trisvinylacrylsäure 1096.
Triterpene 1131.
Tropilen 869.

ylenamin 863.
yliden 324, 876.
„ Dibromide 877.
„ Dihydrobromid 877.
„ Monohydrobromid 877.
uxillsäure 466.
„ Anhydrid 466.
uxillsäure 466.
„ Anhydrid 467.
uxillsäure 467.
uxillsäure 467.
„ Anhydrid 467.
tillsäuren 244, 301, 465.

U.

agerung alicyklischer Kerne ineinander 236.
„ stereomerer Formen ineinander 380.
„ stereomerer Säuren 385.
ekanaphtensäure 511.
esättigte Ketone 413.
„ Kohlenwasserstoffe, Bildung 394.

V.

Verbrennungswärme 306.
Vestrylamin 128, 727, 799, 916.
Vinylcyklopropan 447.
„ -essigsäure 24, 433.
„ -malonsäure 24, 434.
„ -trimethylen 430.

X.

Xanthogenatmethode von Tschugneff 395.
Xyliton 823.
m-Xylol 264.
p-Xylol 264.

Z.

Zingiberen 1124.
„ -dihydrochlorid 1124.
„ -nitrosat 1124.
„ -nitrosit 1124.
„ -nitrosochlorid 1124.
Zweiwertige Alkohole 411.